JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND EINUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND EINUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

33035

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

des dreiundzwanzigsten Bandes.

ROYAL LIBRARY OF BELGIUM UNIVERSITY OF TORONTO

BAND 23.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des dreiundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(6. December 1880.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Professor A. Saytzeff zu Kasan:

1) B. Sorokin: Zur Constitution des Diallyls . . 1

2) W. Lebedinsky: Ueber Allyldiisopropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Diisopropyläthylenmilchsäure 22

O. J. Christensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 26

Derselbe: Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids 54

G. Doyer van Cleef: Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen 58

Derselbe: Ueber den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze 69

R. Schneider: Ueber den Silbergehalt des käuflichen Wismuths und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen 75

M. Nencki: Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper. 87

Drittes und viertes Heft.

(18. Januar 1881.)

Seite

G. Grübler: Ueber ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen 97

H. R. von Perger: Ueber die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon. 137

M. Nencki und N. Sieber: Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 1. Mitth. 147

J. Thomsen: Benzol und Dipropargyl. Bestätigung der Theorie bezüglich der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe 157

Derselbe: Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane. . 163

M. Andresen: Ueber Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen. 167

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Professor Alex. Saytzeff zu Kasan:

3) A. Schirokoff: Ueber die β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kali. 196

Monitum von H. Kolbe 208

Fünftes und sechstes Heft.

(10. Februar 1881.)

W. Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen; dritte Abhandlung 209

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen: III. Ueber die Nitratopurpureokobaltsalze 227

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Professor Alex. Saytzeff zu Kasan:

4) Al. Semljanitzin: Ueber Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Methylpropyläthylenmilchsäure 263

5) K. Rjabinin: Ueber den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β-Methoxylglutarsäure 269

Seite

6) Sorokin: Ueber die Bildung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol 276

7) Al. Schirokoff: Ueber die Umwandlung der aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure und über die β-Isodipropylessigsäure 283

8) Al. Saytzeff: Neue Studien über die Calcium- und Bariumsalze der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure 288

Clemens Winkler: Ueber das Verhalten des silberhaltigen Wismuths beim Umkrystallisiren 298

F. Schaffer: Zur Kenntniss des Mykoproteïns 302

Siebentes Heft.

(8. März 1881.)

H. Kolbe: Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie I. 305

J. M. van Bemmelen: Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien . . 324

R. Richter: Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali (vorläufige Mittheilung) 349

H. Schulze: Darstellung von Sulfurylchlorid (vorläufige Mittheilung). 351

F. Beilstein: Erwiderung auf ein Monitum 352

Achtes und neuntes Heft.

(16. April 1881.)

H. Kolbe: Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie II. (Fortsetzung) 353

J. M. van Bemmelen: Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien . . 379

A. Crum-Brown und A. Blaikie: Zur Kenntniss der Trimethylsulfinsalze 395

Th. Petersen: Untersuchungen über die Grünsteine: III. Zur Kenntniss des Melaphyrs 402

Seite

N. Sieber: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Schimmelpilze 412
E. Carstanjen: Ueber Phloron und Xylochinon 421
R. Schmitt und M. Andresen: Ueberführung des Paramidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid 435
H. Ost: Die Verbindungen der Mekonsäuregruppe . . . 439
Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 444

Zehntes Heft.

(30. April 1881.)

E. C. Hartwig: Beiträge zur Kenntniss des Weinöls . . 449
H. Ritthausen: Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen 481
R. Schneider: Ueber das Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur 486
H. Kolbe: Bemerkungen zu Lossen's Abhandlung: „Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel“ 489

Elftes Heft.

(19. Mai 1881.)

H. Kolbe: Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie III. (Fortsetzung) 497
W. Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen; vierte Abhandlung 517
M. Nencki und N. Sieber: Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 2. Mitth. 537
M. Nencki und W. Schmid: Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 3. Mitth. 546
Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 550
Zwei gefälschte Doctordissertationen; zur öffentlichen Kenntniss gebracht von H. Kolbe und E. v. Meyer. . . 552

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Professor A. Saytzeff zu Kasan.

1. Zur Constitution des Diallyls;

von

B. Sorokin.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} sind bis jetzt noch wenig untersucht. Obwohl von diesen schon die Homologen des Acetylens, welche dreifach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, einigermaassen erforscht waren, sind die Kohlenwasserstoffe mit wiederholter doppelter Bindung bisher noch wenig untersucht. Nur ein Glied dieser letzteren Reihe — das Diallyl — war der Gegenstand vielseitiger Untersuchungen, durch welche aber seine Structurformel noch nicht festgestellt worden ist. Die Untersuchung der Eigenschaften der Verbindungen dieser Reihe ist aber darum wünschenswerther, weil vielleicht auf diesem Wege die Natur der noch mehr ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen (zu denen auch die Terpene gehören) oder wenigstens der Weg zu ihrer Erforschung festgestellt werden könnte. Auf Grund des eben Gesagten habe ich die Untersuchung der Verbindungen dieser Reihe unternommen und mit dem Diallyl[1]) begonnen.

[1]) Dank der Gefälligkeit des Hrn. Prof. A. Saytzeff stand mir eine grosse Menge Diallyl, dessen Darstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist, zur Verfügung. Dasselbe wurde als Nebenproduct bei der Bereitung ungesättigter Alkohole mit dem Radical Allyl erhalten.

Das zuerst von Berthelot und Luca[1]) erhaltene Diallyl war von Wurtz[2]) eingehend untersucht, welcher seinen Charakter feststellte, indem er zeigte, dass es durch die Vereinigung mit zwei oder vier Atomen eines einatomigen Elementes zwei Reihen von Derivaten liefert und folglich zur Reihe C_nH_{2n-2} gehört. Die weiteren Untersuchungen waren zur Bestimmung seiner Structurformel unternommen. Da das Diallyl nichts anderes als eine Vereinigung von zwei Radicalen Allyl ist, so steht die Frage über seine Structur mit derjenigen über die des Allyls in engem Zusammenhange. Nachdem diese letztere gelöst war, blieb es noch zu bestimmen, ob die Constitution der Allylradicale bei der Bildung des Diallyls eine Umsetzung erleidet oder nicht. Diese Frage wurde verschieden beantwortet. Einerseits hat Tollens[3]) die Meinung ausgesprochen, dass bei der Bildung des Diallyls das Allyl $CH_2{=}CHCH_2'$ sich umsetzt, derart dass die Constitution des Diallyls durch die Formel $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$ ausgedrückt wird. Dieser Schlussfolgerung war aber nicht experimentale Angabe, sondern es waren ihr folgende Voraussetzungen zu Grunde gelegt. Das im Allgemeinen bemerkte Zusammentreffen des Siedepunktes der Allyl- und der normalen Propylverbindungen existirt nicht beim Diallyl, dessen Siedepunkt mit dem des Dipseudopropyls und nicht mit dem des Dipropyls zusammentrifft, wie dies auf Grund jener Regelmässigkeit zu erwarten wäre. Dieser Umstand veranlasst die Vermuthung auszusprechen, dass die Constitution des Diallyls der des Dipseudopropyls analog ist, und weist also auf eine Umsetzung des Allyls hin. Die letztere Schlussfolgerung schien auch dadurch bestätigt zu werden, dass in anderen Fällen, so z. B. bei der Bildung des Methyl- und Cyanallyls, das Allyl auf dieselbe Weise sich umsetzte. Das bewog Tollens, die Ansicht auszusprechen, dass die chemische Constitution des Diallyls endgültig durch die Formel $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$ gegeben sei.

---

[1]) Compt. rend. **42**, 233. — Ann. Chem. Pharm. **100**, 361.
[2]) Ann. chim. phys. [4] **3**, 155.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 518.

Andererseits aber erschienen die Untersuchungen von Henry[1]), welche zu einer ganz anderen Ansicht über die Structur des Diallyls führten. Henry hat aus dem Diallyltetrabromür einen neuen Kohlenwasserstoff — das Dipropargyl — erhalten, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Kupfer- und Silbersalzen Derivate zu liefern. Das sollte unzweifelhaft zeigen, dass die Constitution des Dipropargyls durch folgende Formel auszudrücken ist: $CH{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}CH$. Eine Verbindung mit solcher Structurformel kann sich aber nur aus dem Diallyl von der Zusammensetzung $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ bilden. Hiermit wurden also die Tollens'schen Vorstellungen widerlegt. In Bezug auf die letzteren bemerkt Henry[2]), dass die auf das Zusammentreffen des Siedepunktes und nicht auf chemische Versuche beruhenden Schlussfolgerungen (wie im vorliegenden Falle) mit Vorsicht angenommen werden müssen, da der Siedepunkt durch verschiedene, oft unbekannt bleibende Bedingungen verändert wird. Stellt der Siedepunkt des Diallyls eine Anomalie dar, so ist das auch bei dem Dipropargyl der Fall. Aus diesem Grunde setzt Henry voraus, dass das beständige Verhältniss des Siedepunktes von Derivaten des normalen Propyls und des Allyls einerseits und von denjenigen des Allyls und Propargyls andererseits nicht mehr gilt, sobald es sich um die Vereinigung der Gruppen C_3H_5 und C_3H_3 zur Bildung des Diallyls und des Dipropargyls handelt.

Diese Thatsachen führen zur Annahme, dass Henry's Ansicht über die Structur des Diallyls von grosser Wahrscheinlichkeit ist. In Bezug auf die Tollens'schen Angaben über die Umsetzung des Allyls sowohl bei der Bildung des Diallyls, als auch bei anderen Allylverbindungen ist zu bemerken, dass solche Umsetzung nicht für allgemein gehalten werden kann, da die Oxydation ungesättigter Alkohole mit dem Radical Allyl gezeigt hat, dass dieses in seiner Consti-

---

[1]) Bull. de l'Acad. Belg. **36**, 41. — Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 955.

[2]) Ausser in der erwähnten Abhandlung entwickelt Henry diese Ansicht auch im Bull. soc. chim. **30**, 50.

tution bei der Bildung dieser Alkohole keine Umsetzung erleidet. Die Constitution des Allylradicals bleibt auch bei der Bildung der Allylessigsäure (bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natracetessigäther) unverändert, da diese Säure bei der Oxydation in Bernsteinsäure übergeht.

Obgleich Henry's Ansicht über die Constitution des Diallyls höchst wahrscheinlich erschien, so konnte doch die Lösung dieser Frage nur durch die experimentelle Untersuchung erlangt werden. In dieser Absicht habe ich meine Versuche mit dem Diallyl ausgeführt.

Das erste von mir erhaltene Resultat — die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation des Diallyls mit Chromgemisch — sprach beim ersten Anblick für die Tollens'sche Ansicht, da die Essigsäure sich direct nur aus dem Kohlenwasserstoffe von der Formel $CH_3CH{=}CHC{=}HCHCH_3$ bilden konnte. Nach Henry aber kann die Bildung der Essigsäure nicht durch directe Oxydation des Diallyls, sondern durch die seiner Hydrate, welche sich unter Einfluss der Säure bilden, erklärt werden. Diese Thatsache festzustellen, war das Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Zunächst musste man ermitteln, ob Essigsäure als Product der directen Oxydation des Diallyls zu betrachten sei. Diese Frage konnte nur durch die Untersuchung aller entstehenden Producte, welche aus Diallyl bei der Einwirkung von verschiedenen oxydirenden Stoffen und unter ungleichen Bedingungen sich bilden, gelöst werden. Führten aber die Versuche zum Schluss, dass Essigsäure unmittelbar durch Oxydation des Diallyls nicht entstehe, so bliebe es zu erklären, aus welchen Stoffen sie gebildet werden kann. In solcher Aufeinanderfolge will ich meine Resultate mittheilen.

Darstellung des Diallyls. Der grösste Theil des von mir zur Untersuchung angewandten Diallyls war als Nebenproduct bei der Bereitung ungesättigter Alkohole mit dem Radical Allyl erhalten und durch Waschen und Fractioniren über Natrium gereinigt; zu meinen Versuchen wandte ich die bei 58°—61° siedende Portion an. Das auf diese Weise erhaltene Diallyl war aber fast ganz zur Darstellung

des Jodürs verbraucht worden. Aus Furcht, dass dieses Diallyl einige, wenn auch geringe, Beimischungen (z. B. Aceton) enthalten konnte, gebrauchte ich es fast gar nicht zur Oxydation, sondern bereitete es zu diesem Zwecke aus dem Jodallyl. Ich hoffte das Diallyl direct durch Einwirkung von Zink auf Jodallyl erhalten zu können, allein es erwies sich, dass diese Körper auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht reagirten. Erst nach dem Zufügen einer geringen Quantität von Ameisenäther ging die Reaction schon in der Kälte vor sich. Ganz ähnlich verhält sich nach Wagner's und Tollens' Angaben[1]) das Bromallyl zu Natrium, wobei die Reaction nur nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol stattfand. Das so bereitete Diallyl siedet bei 58°—61°. Diese Darstellungsweise des Diallyls ist wegen der geringen Ausbeute nicht empfehlenswerth, weshalb ich zu einem anderen Verfahren der Bereitung desselben Zuflucht nehmen musste.

Das auf der Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodallyl beruhende Verfahren von Wurtz[2]) gab ebenfalls kein befriedigendes Resultat, da hier das Diallyl schwierig zu entfernendes Jod enthielt. Ich entschied mich zuletzt für die von Linnemann[3]) angegebene Darstellungsweise, nach welcher das Diallyl aus dem Merkurallyl durch trockne Destillation erhalten wird. Zu dem Zwecke wurde die zwischen Fliesspapier abgepresste Quecksilberverbindung so lange im Oelbade erwärmt, als noch etwas überdestillirte. Nach dem, zuletzt über Natrium, ausgeführten Fractioniren erhielt man ein bei 58°—61° siedendes Diallyl. Was die Ausbeute an Diallyl anbetrifft, so betrug sie bei dieser Darstellungsweise circa 60 % der berechneten Menge; 2000 Grm. C_3H_5HgJ gaben 133 Grm. Diallyl, während 221 Grm. verlangt werden.

Oxydation des Diallyls.

Die Oxydation des Diallyls wurde durch verschiedene oxydirende Stoffe, namentlich durch Chromsäuregemisch, Chromsäure und übermangansaures Kalium ausgeführt.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 590.
[2]) Ann. chim. phys. [4] **3**, 157.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 180.

Ich wandte zur Oxydation die 10procentige Lösung des Chromsäuregemisches an und nahm auf 10 Grm. Diallyl 120 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 163 Grm. H_2SO_4 und 1200 Grm. Wasser. Zu einer Hälfte der Lösung von $Cr_2K_2O_7$ wurde Diallyl zugegossen und dann die andere, nachdem sie mit Schwefelsäure versetzt war, nach und nach hinzugefügt. Die Oxydation des Diallyls ging schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und war an dem Farbenwechsel der Flüssigkeit zu erkennen; beim Erwärmen aber beschleunigte sie sich und war von Kohlensäureentwicklung begleitet, wobei eine Temperatur eingehalten wurde, bei welcher das Diallyl nicht sieden konnte. Obwohl hierbei die Oxydation verhältnissmässig leicht stattfand, so gelang es mir doch nicht, sie zu Ende zu führen. Trotz dem langen Erwärmen und Stehen der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (einmal blieb das Gemisch 7 Wochen lang stehen) waren nöch gegen $^2/_3$ des angewandten Diallyls unangegriffen. Da ich die Absicht hatte, hauptsächlich die flüchtigen Säuren zu untersuchen, so destillirte ich die Flüssigkeit ab, entweder direct fast bis zur Trockne, oder nachdem ich sie mit Aether behandelt hatte, um die weitere Oxydation beim Abdestilliren zu vermeiden. Es erwies sich, dass die Producte in beiden Fällen dieselben waren. Das Destillat wurde direct in Bleisalz übergeführt, oder nach Liebig's Verfahren getrennt. Durch Darstellen des Bleisalzes wollte ich die Ameisensäure ausscheiden, jedoch gelang es mir nicht, Krystalle dieses Salzes zu erhalten. Auf die Bildung der Ameisensäure lenkte ich meine Aufmerksamkeit hauptsächlich deshalb, da zu gleicher Zeit, wo ich diese Versuche ausführte, eine Abhandlung von Henry[1]) erschien, in welcher er behauptet, dass bei der Oxydation des Diallyls mit Chromgemisch sich Ameisensäure bildet. Das Bleisalz wurde darauf in Silbersalz übergeführt; die Lösung des letzteren schwärzte sich beim Verdunsten und schied nach dem Abfiltriren die für Silberacetat charakteristischen Nadeln aus, wie durch Analysen des Salzes bestätigt wurde.

---

[1]) Bull. soc. chim. **30**, 51.

Erstes Verfahren. Aus der Lösung des Silbersalzes wurden drei Krystallisationen gewonnen.

1) 0,3055 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,197 Grm. Ag.

2) 0,298 Grm. des Salzes der dritten Krystallisation gaben 0,192 Grm. Ag.

Zweites Verfahren. Bei dem Abdestilliren der Säure wurde das erste und zweite Destillat für sich aufgefangen. Das aus dem ersten erhaltene Salz lieferte zwei Krystallisationen.

3) 0,199 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,129 Grm. Ag.

4) 0,1025 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,066 Grm. Ag.

Das aus dem zweiten Destillat erhaltene Salz gab zwei Krystallisationen.

5) 0,2035 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,1305 Grm. Ag.

	Gefunden.					Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	für $C_2H_3O_2Ag$.
Ag	64,48	64,43	64,82	64,39	64,12	64,67

Bei der Oxydation des Diallyls bildet sich also nur Kohlen- und Essigsäure. Aus der nach Abdestilliren der Säure rückständigen Flüssigkeit wurde mit Aether nichts extrahirt.

Henry sagt in der oben erwähnten Abhandlung, dass sich bei der Oxydation des Diallyls mit Salpetersäure Essigsäure nicht bildet. Ich wiederholte Henry's Versuche und erhielt dasselbe Resultat, wobei ich in folgender Weise verfuhr: die bei der Oxydation erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, bis zur Trockne eingedampft, und das Kalisalz mit Alkohol extrahirt. Nach der Entfernung des letzteren wurde dieses Salz mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit abdestillirt. Die flüchtigen Säuren wurden in Silbersalz übergeführt, wobei die Lösung desselben sich beim Verdunsten stark schwärzte und keine Krystalle des Silberacetates ausschied.

Bei der Oxydation mit Chromsäure wandte ich die

10procentige Lösung derselben an und nahm auf 10 Grm. Diallyl 120 Grm. CrO_3. Die Oxydation wurde entweder beim Erwärmen, wobei Kohlensäureentwicklung zu bemerken war, oder bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Im letzteren Falle wurde das Gemisch 2—3 Wochen lang unter mehrmaligem Schütteln stehen gelassen. Nach vollendeter Oxydation wurde die Flüssigkeit mit Aether behandelt, der nach der Verflüchtigung des Aethers erhaltene Rückstand im Wasser aufgelöst und der Destillation unterworfen. Auch in diesem Falle gelang es mir nicht, die Ameisensäure in Form von Bleisalz auszuscheiden. Behufs der Trennung der flüchtigen Säuren wandte ich das von Liebig angegebene Verfahren an, indem ich die eine Hälfte der Flüssigkeit mit Na_2CO_3 neutralisirte und die ganze Flüssigkeit abdestillirte (wobei die Säure No. 1 überdestillirte). Das Natriumsalz wurde darauf mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure (No. 2) abdestillirt. Die beiden Säuren wurden gesondert in Silbersalz übergeführt. Da das Silbersalz der Säure No. 1 sich beim Eindampfen stark schwärzte, so führte ich es in krystallisirbares Calciumsalz über.

0,4155 Grm. dieses Salzes gaben 0,3255 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 23,03% Ca. $(C_3H_3O_2)_2Ca$ enthält 25,3% Ca.

Die bei der ersten Krystallisation erhaltenen Krystalle des Silbersalzes der Säure No. 2 hatten die für das Silberacetat charakteristische Krystallform; bei der zweiten schieden sich die kleinen, zu Warzen gruppirten Krystalle aus.

Die Analysen des Salzes der ersten Krystallisation:

Vers. I. 1) 0,2625 Grm. des Salzes gaben 0,17 Grm. Ag.
2) 0,245 „ „ „ „ 0,158 „ „
„ II. 3) 0,2225 „ „ „ „ 0,143 „ „
4) 0,3725 „ „ „ „ 0,239 „ „

Die Analyse des Salzes der zweiten Krystallisation:

Vers. I. 5) 0,25 Grm. des Salzes gaben 0,1575 Grm. Ag.
6) 0,2725 „ „ „ „ 0,1715 „ „
„ II. 7) 0,269 „ „ „ „ 0,172 „ „
8) 0,186 „ „ „ „ 0,119 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Ag	64,76	64,49	64,27	64,16	63,0	62,93	63,94	63,97

Diese Analysen zeigen, dass sich bei der Oxydation des Diallyls hauptsächlich Essigsäure bildet.

Lässt man die nach Verflüchtigen des Aethers rückständige Flüssigkeit unter einer Glocke über Kalk stehen, so bleibt eine dicke syrupartige Masse zurück. Ein Theil derselben geht bei der Behandlung mit Wasser in Lösung über, wobei unlösliche Harzstoffe im Rückstande erhalten werden. Die wässrige Lösung, welche sauer reagirte, neutralisirte ich mit Bleicarbonat und erhielt ein lösliches und ein unlösliches Bleisalz. Aus dem letzteren wurde durch Einwirkung von H_2S eine Säure abgeschieden, welche nach dem Verdunsten des Wassers als eine krystallinische Masse erhalten wurde. Das lösliche Bleisalz blieb nach dem Eindampfen der Lösung als Syrup zurück. Die daraus abgeschiedene Säure war ebenfalls syrupartig. Diese Säure aber bildet sich in sehr geringen Quantitäten; 80 Grm. Diallyl gaben nur 1 Grm. Calciumsalz der syrupartigen Säure. Die krystallinische Säure entsteht in noch geringerer Quantität. Aus diesem Grunde konnte ich diese Säure nicht eingehender untersuchen.

Was die krystallinische Säure anbetrifft, so ist sie wahrscheinlich Bernsteinsäure, da sie beim Erwärmen im trocknen Zustande in Nadeln sublimirt, welche denjenigen des Bernsteinsäureanhydrids sehr ähnlich sind. Behufs weiterer Untersuchung wurde die sublimirte Säure aus Wasser umkrystallisirt und zur Bestimmung des Schmelzpunktes verbraucht. Gegen 180° schmolz ein Theil der Masse, wobei der ungeschmolzene Theil sich schwärzte, was auf eine Verunreinigung hinwies. Diese Säure giebt das krystallinische Calciumsalz, dessen Lösung, nach Zusatz des Silbernitrates, das Silbersalz als einen gelblichen, in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag absetzt. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

0,1905 Grm. des Salzes gaben 0,1185 Grm. Ag, entsprechend 62,2 % Ag. Bernsteinsaures Silber enthält 65,03 % Ag.

Obwohl die Zusammensetzung des Silbersalzes nicht mit derjenigen des bernsteinsauren Silbers übereinstimmt (was von der Verunreinigung der Substanz herrührt), so halte ich

es doch für wahrscheinlich, dass diese Säure die Bernsteinsäure ist, indem ich ihre Sublimirbarkeit und ihren Schmelzpunkt berücksichtige. Diese Annahme wird noch mehr dadurch bestätigt, dass sich das Diallyl durch übermangansaures Kali zu Bernsteinsäure oxydiren lässt (s. unten).

Was die syrupartige Säure anbelangt, so wurde sie in Kalium-, Calcium-, Barium-, Zink- und Blei-Salze übergeführt; alle diese Salze aber erwiesen sich als unkrystallisirbar und schieden sich aus den Lösungen als Syrupe ab. Dieser Umstand sprach nicht dafür, dass ich mit der reinen Substanz zu thun hatte; und auch die Analysen des Calciumsalzes gaben kein bestimmtes Resultat.

Sowohl in der neutralen Lösung von übermangansaurem Kali, als in der sauren lässt sich das Diallyl leicht oxydiren.

Die Oxydation des Diallyls in der neutralen Lösung von $KMnO_4$ findet leicht statt, wenn man die 10procentige Lösung desselben anwendet, wobei man auf 10 Grm. Diallyl 120 Grm. übermangansaures Kali und 1200 Grm. Wasser nimmt. Bald nach Zusatz des Diallyls zur Chamäleonlösung bemerkt man die Entfärbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung eines Niederschlages. Nach 48 Stunden langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Flüssigkeit ganz farblos. In der 5procentigen Lösung von $KMnO_4$ ging die Oxydation nicht so energisch vor sich, und die Flüssigkeit blieb während 4 Tagen rosenroth gefärbt, indem sie sich nur nach dem Erwärmen im Wasserbade entfärbte. Die farblose alkalische Lösung wurde von Mangansuperoxyd abfiltrirt, concentrirt und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei eine grosse Menge Kohlensäure entwich. Behufs der Ausscheidung der flüchtigen Säuren wurde die Flüssigkeit abdestillirt, und aus dem Rückstande die nicht flüchtigen Säuren mit Aether extrahirt.

Das die flüchtigen Säuren enthaltende Destillat wurde mit Bleicarbonat neutralisirt; das Bleisalz krystallisirte nicht und schied sich als Syrup ab. Ich führte es in Silbersalz über, welches sich beim Eindampfen schwärzte, und

sich nach dem Erkalten in kleinen, zu Warzen vereinigten Krystallen absetzte (die erste Krystallisation). Nach dem Entfernen derselben und Verdunsten der Mutterlauge über Schwefelsäure setzte sich das Salz als eine krystallinische Kruste ab (die zweite Krystallisation).

1) 0,1635 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,104 Grm. Ag.

2) 0,2655 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,1675 Grm. Ag.

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_2H_3O_2Ag$.
Ag	63,6	63,08	64,67

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass ich es mit einem Gemisch von Essigsäure (als Hauptproduct) und einer kohlenstoffreicheren Säure zu thun hatte. Da bei der Oxydation des Diallyls mit $MnKO_4$ eine sehr geringe Quantität von flüchtigen Säuren gebildet wird, so war es ganz unmöglich, sie von einander zu trennen.

Aus der, nach dem Abdestilliren rückständigen Flüssigkeit wurden, wie oben gesagt, die nichtflüchtigen Säuren mit Aether extrahirt, welche nach der Verflüchtigung desselben zu einer krystallinischen Masse erstarrten. Da die Untersuchung gezeigt hat, dass diese Masse aus Oxal- und Bernsteinsäure besteht, so führte ich sie mittelst kohlensauren Kalks behufs ihrer Trennung in Calciumsalze über, wobei sich bernsteinsaures Calcium in der Lösung und oxalsaures Salz sammt Calciumcarbonat im Niederschlage befand. Dieser letzte wurde mit Essigsäure behandelt, das in derselben unlösliche oxalsaure Calcium in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und mit Essigsäure angesäuert. Der auf diese Weise erhaltene oxalsaure Kalk war ganz rein. Beim Erwärmen desselben mit Schwefelsäure machte sich die Bildung von Gasen wahrnehmbar, welche mit Barytwasser einen Niederschlag erzeugten, wobei die Säure farblos blieb. Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

0,237 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2155 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 26,75 % Ca. $C_2O_4Ca + H_2O$ enthält 27,39 % Ca.

Das lösliche Calciumsalz schied sich nach dem Ein-

dampfen der Lösung in langen Nadeln aus; es wurde bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,2295 Grm. des Salzes gaben 0,179 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 22,94 % Ca. $C_4H_4O_4Ca + H_2O$ enthält 22,98 % Ca.

Der Schmelzpunkt der aus diesem Salze gewonnenen Säure war zweimal bestimmt: im ersten Falle lag er bei 182°, im zweiten bei 181°. Beim Erwärmen sublimirte sie in Nadeln. Ihr Ammoniumsalz zeigte mit Eisenchloridlösung die für die Bernsteinsäure charakteristische Reaction und gab mit dem Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und getrocknet analysirt wurde.

0,154 Grm. des Salzes gaben 0,1005 Grm. Ag, entspr. 65,25 % Ag. $C_4H_4O_4Ag_2$ enthält 65,03 % Ag.

Nach allen diesen Thatsachen liegt kein Zweifel vor, dass bei der Oxydation des Diallyls in der neutralen Lösung von $KMnO_4$ neben Essig- und Kohlensäure sich auch Oxal- und Bernsteinsäure bilden.

In der sauren Lösung von $KMnO_4$ verläuft der Oxydationsprocess noch leichter, als in der neutralen. Bald nach Zusatz von 5 Grm. Diallyl zu einem Gemisch von 20 Grm. $KMnO_4$, 20 Grm. Schwefelsäure uud 400 Grm. Wasser geschieht die von bedeutender Erwärmung begleitete Entfärbung der Flüssigkeit, weshalb der Kolben mit eiskaltem Wasser abgekühlt werden muss. Nach 3stündigem Stehen war die Flüssigkeit ganz entfärbt. Danach wurde sie, um die flüchtigen Säuren zu trennen, abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt.

Auch hier, wie bei der Oxydation des Diallyls in der neutralen Chamäleonlösung, erhielt ich verhältnissmässig wenig flüchtige Säuren. Nach den Eigenschaften des Blei- und Silbersalzes war die Säure dieselbe. Die Lösung des Silbersalzes schied bei der ersten Krystallisation die zu Warzen vereinigten Krystalle, bei der zweiten eine krystallinische Kruste aus.

1) 0,304 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,194 Grm. Ag.

2) 0,25 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,158 Grm. Ag.

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_2H_3O_2Ag$.
Ag	63,81	63,2	64,67

Die mit Aether extrahirte krystallinische Säure führte ich in ihr Calciumsalz über und erhielt dabei nur ein lösliches Salz, was darauf hindeutet, dass sich in diesem Falle die Oxalsäure nicht bildet. Das lösliche Salz gab die für bernsteinsaures Calcium charakteristischen Krystalle, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,221 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,173 Grm. $CaSO_4$, entspr. 23,02 % Ca. $C_4H_4O_4Ca + H_2O$ enthält 22,98 % Ca.

Die Oxydationsproducte des Diallyls in der sauren Lösung von $KMnO_4$ sind also wesentlich dieselben, ausgenommen von Oxalsäure, wie in der neutralen Lösung: Bernsteinsäure, als Hauptproduct, Kohlensäure, Essigsäure und eine kohlenstoffreichere flüchtige Säure.

Als Oxydationsproducte des Diallyls erscheinen, wie aus oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, ausser Kohlen- und Oxalsäure noch Essig- und Bernsteinsäure. Scheinbar giebt die Bildung der Essigsäure eine bestimmte Grundlage zur Annahme der Methylgruppe in Diallyl; jedoch erklärt Henry die Entstehung derselben, wie schon bemerkt, durch die Hydratation des Diallyls und die Oxydation des dabei entstehenden Hydrates. Er vermuthet, dass die im Diallyl enthaltenen Gruppen $CH_2{=}CH$ unter dem Einfluss von Schwefelsäure Wasser aufnehmen, indem sie in die Gruppen $CH_3{\cdot}CH(OH)$ übergehen und das so entstandene Hydrat — ein Glycol oder sein Oxyd — der Oxydation unterliegt. Um diese Ansicht zu bestätigen, führt Henry noch an, dass Essigsäure bei der Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$ und von $KMnO_4$ auf Diallyl bei Vorhandensein von Schwefelsäure und nicht von Salpetersäure entsteht. Nach meinen Versuchen bildet sich Essigsäure nicht nur bei Vorhandensein von Schwefelsäure und Chromsäure, sondern auch in neutraler Chamäleonlösung. Was die Bildung der Essigsäure unter dem Einfluss von Chromsäure anbetrifft, so kann sie auch auf die nämliche Art, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure, durch

die Hydratation erklärt werden. In der neutralen Chamäleonlösung bildet sich wenig Essigsäure, was auf die schwer verlaufende Hydratation hinweist, welche hier vielleicht durch Einwirkung von Alkali hervorgerufen wird.

Die Bildung der Essigsäure giebt also keinen bestimmten Aufschluss über die Structur des Diallyls, da dieselbe auf verschiedene Weise erklärt werden kann, weshalb man sich an andere, bei der Oxydation des Diallyls entstehende Producte, und zwar an Bernsteinsäure, halten muss.

Die bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen der fetten Reihe erhaltenen Thatsachen führten im Allgemeinen zu dem Schluss, dass hierbei diese Verbindungen sich an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome spalten. In der Regel tritt hierbei auch die Hydratation der Kohlenwasserstoffverbindung auf, wobei sich das entstandene Hydrat seiner Structur gemäss der Oxydation unterwirft. Nach den Oxydationsproducten dieser Kohlenwasserstoffverbindungen können wir also über deren Structur urtheilen. Indem wir diese Regel beim Diallyl anwenden, finden wir, dass die Bildung der Bernsteinsäure (unter Bedingungen, wobei die Hydratation möglichst ausgeschlossen ist) nur durch directe Oxydation des Diallyls und durch seine Spaltung an Stelle der doppelten Bindung erklärt werden kann. Daraus muss man schliessen, dass die Structur des Diallyls durch die Formel $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ ausgedrückt werden kann, weil aus der Verbindung mit der Formel $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$ nicht Bernsteinsäure, sondern Oxal- und Essigsäure entstehen müssen. Und in der That bilden sich aus dem Diallyl neben Bernsteinsäure auch diese beiden Säuren, was aber den Nebenreactionen zuzuschreiben ist.

Was die Oxalsäure anbetrifft, so bildet sie sich nach Berthelot[1]) durch die Einwirkung von $KMnO_4$ auf Bernsteinsäure. Da er die Spaltung der zweibasischen Säuren in Kohlen- und eine niedere Fettsäure durch Chamäleon für möglich hielt, so wiederholte ich seine Versuche mit Bern-

[1]) Ann. chim. phys. [4] 15, 371.

steinsäure, indem ich die Absicht hatte, zu bestimmen, ob nicht bei der Oxydation derselben die Bildung von Fettsäuren und hauptsächlich Essigsäure stattfinde.

Die Bernsteinsäure lässt sich sowohl in der neutralen, als in der sauren Chamäleonlösung oxydiren. Der Unterschied liegt nur darin, dass im letzten Falle die Oxydation leichter und bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Zu meinen Versuchen nahm ich auf 20 Grm. $KMnO_4$, welche in 400 Grm. Wasser aufgelöst wurden, 5 Grm. Bernsteinsäure, die ich mit Kalicarbonat neutralisirte. Nach 10tägigem Stehen war keine Veränderung an der Farbe des Gemisches wahrzunehmen, weshalb es während 20—30 Stunden (bei verschiedenen Versuchen) auf dem Wasserbade erwärmt werden musste; darauf entfärbte sich die Lösung und die Oxydation war vollendet. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, die Lösung eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei eine grosse Menge Kohlensäure entwich. Bei der Destillation ging keine flüchtige Säure über. Der Rückstand von der Destillation wurde mit Aether extrahirt und die erhaltenen krystallinischen Säuren in Calciumsalze übergeführt. Das unlösliche Salz, welches in gleicher Weise, wie bei der Oxydation des Diallyls behandelt wurde, erwies sich als reines oxalsaures Calcium, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0,3855 Grm. des Salzes gaben 0,3545 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 27,02% Ca. $C_2O_4Ca + H_2O$ enthält 27.39% Ca.

Das lösliche Salz erwies sich als reines bernsteinsaures Calcium.

0,2855 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2245 Grm. $CaSO_4$, entspr. 23,11% Ca. $C_4H_4O_4Ca + H_2O$ enthält 22,98% Ca.

Bei der Oxydation der Bernsteinsäure in der neutralen Chamäleonlösung bildet sich also nur Kohlen- und Oxalsäure.

Die Oxydation dieser Säure in der sauren Lösung des Chamäleons verläuft, wie oben gesagt, noch leichter. Bald nach Zusatz von 5 Grm. Bernsteinsäure zu einem Gemisch von 7 Grm. $KMnO_4$, 7 Grm. H_2SO_4 und 140 Grm. Wasser machte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur die Entfärbung der Flüssigkeit bemerkbar, wobei auch Kohlensäuregas

entwich. Nach 10tägigem Stehen war die Flüssigkeit ganz farblos. Sie wurde abdestillirt, und das Destillat enthielt dabei keine Säure. Aus dem Rückstande wurde die reine Bernsteinsäure mit Aether extrahirt und in Calciumsalz umgewandelt, welches sich als ein lösliches erwies und bei der Analyse folgendes Resultat gab:

0,3515 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2735 Grm. $CaSO_4$, entspr. 22,88% Ca. $C_4H_4O_4Ca + H_2O$ enthält 22,98% Ca.

Hieraus ist zu ersehen, dass bei der Oxydation der Bernsteinsäure in der sauren Chamäleonlösung nur Kohlensäure entsteht, weil die Oxalsäure unter diesen Umständen eine Zersetzung erleidet.

Die Bildung der Oxalsäure bei der Oxydation des Diallyls lässt sich also durch die weitergehende Oxydation der Bernsteinsäure erklären. Was die Essigsäure anbetrifft, so entsteht sie wahrscheinlich durch die Hydratation des Diallyls. Man musste danach erwarten, dass diese Säure in der sauren Chamäleonlösung in grösserer Menge, als in der neutralen sich bilden kann; es erwies sich aber, dass sie in beiden Fällen nur in unbeträchtlichen und, wie es scheint, gleichen Quantitäten entsteht. Dessen ungeachtet halte ich doch für nöthig, auch hier die Hydratation des Diallyls anzunehmen, welche jedoch weit schwerer, als in sauren Flüssigkeiten, wie in der Lösung von Chromsäure und von Chromsäuregemisch verläuft.

Alle diese Thatsachen weisen also darauf hin, dass Bernsteinsäure als Product der directen Oxydation des Diallyls auftritt; Essigsäure ist aber das Product einer Nebenreaction und findet durch die Oxydation der Diallylhydrate statt. Um diese Ansicht zu bestätigen, musste die Oxydation dieser Hydrate untersucht werden.

Wurtz[1]) hat aus den Jodhydraten des Diallyls drei Derivate erhalten: $C_6H_{12}(OH)_2$ — Diallyldihydrat, $C_6H_{11}(OH)$ — Diallylpseudoalkohol und $C_6H_{12}O$ — Diallylmonohydrat oder Pseudohexylenoxyd. Die letzte Verbindung wurde von

[1]) Ann. chim. phys. [4] 3, 155.

Jekyll[1]) untersucht, welcher fand, dass bei der Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch Kohlen- und Essigsäure entstehen. Die Oxydation des Glycols und des Alkohols wurde von mir ausgeführt.

Was die Structur dieses Glycols anbetrifft, so kann sie schon a priori bestimmt werden, da wir von den beiden für das Diallyl vorgeschlagenen Formeln zu einer und derselben Structurformel des Glycols gelangen. In der That wird nach Saytzeff's Ansicht[2]) Jodwasserstoff an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe so gelagert, dass dabei Methylgruppen entstehen, wodurch die Structur des Zweifach-Jodwasserstoffdiallyls durch folgende Formel auszudrücken ist: $CH_3CHJCH_2CH_2CHJCH_3$, gleichviel ob die Structur des Diallyls durch die Formel $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ oder $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$ erläutert wird. Die Structur des Glycols muss daher $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ sein.

Secundär-secundäres Dimethylnormalbutylenglycol[3]) wurde von mir aus Zweifach-Jodwasserstoffdiallyl dargestellt, welches letztere Wurtz durch Erwärmen des Diallyls in zugeschmolzenen Röhren mit der wässrigen Lösung von Jodwasserstoff erhielt. Ich bereitete aber das Jodür derart,

---

[1]) Zeitschr. f. Chem, 1871, S. 36.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 296.

[3]) Diese, wenn auch unbequeme Benennung scheint mir für diese Verbindung die einzig rationelle zu sein. Ausser Normalglycolen und denjenigen, welche aus Aethylenglycol abgeleitet werden, haben wir noch eine Gruppe von Glycolen — zu welchen auch das Glycol aus Diallyl gehört —, eine Gruppe, welche secundäre, tertiäre oder vermischte: primär-secundäre, primär-tertiäre und secundär-tertiäre Glycole enthält, welche allgemein folgendermaassen formulirt werden können:

$CHR(OH)$	$CR_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CHR(OH)$
C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}
$CHR(OH)$	$CR_2(OH)$	$CHR(OH)$	$CR_2(OH)$	$CR_2(OH)$

Die Benennung von Glycolen dieser Gruppe wird, meiner Meinung nach, am besten von dem entsprechenden Normalglycol $\begin{matrix}CH_2(OH)\\C_nH_{2n}\\CH_2(OH)\end{matrix}$ unter Bezeichnung der vertretenden Radicale und ihrer Zahl abgeleitet.

dass ich gasförmigen Jodwasserstoff auf stark abgekühltes Diallyl einwirken liess, bis die Absorption des Gases aufhörte, und die Flüssigkeit stark zu rauchen begann. Bei meinen ersten Versuchen erwärmte ich diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade; später fand ich aber, dass ohne Erwärmen das Jodür weit reiner erhalten wird. Das auf diese Weise erhaltene Jodür wurde von mir, nachdem es gewaschen und getrocknet war, durch Einwirkung von Silberacetat in ätherischer Lösung direct in den Essigäther umgewandelt. Das Product wurde sodann mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten desselben bis auf 180° erhitzt, wobei Essigsäure und Essigäther des Alkohols $C_6H_{11}(OH)$, welcher sich aus dem in dem Jodür enthaltenen Monojodhydrat, $C_6H_{11}J$, bildet, übergingen. Die über 180° siedende und aus dem Essigäther des Glycols bestehende Portion wurde mit Aetzbaryt zersetzt, und das Glycol durch Destillation gereinigt. Was die Ausbeute an Glycol anbetrifft, so beträgt sie nicht mehr als 30% der berechneten Menge; aus 167 Grm. Essigäther (aus 575 Grm. Jodür gewonnen) erhielt ich nur 26 Grm. Glycol.

Der Siedepunkt und das specifische Gewicht des von mir erhaltenen Glycols stimmt mit Wurtz's Angaben nicht ganz überein, denn ich fand, dass mein Glycol bei 219° bis 220° siedet (unter 745,2 Mm. Druck bei 0°, der Quecksilberfaden befand sich ganz im Dampf), während der Siedepunkt des Glycols von Wurtz bei 212°—215° liegt. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts waren folgende Resultate erhalten:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0025 Grm.
„ „ Glycols „	1,9542 „
„ „ „ bei 24°	1,9225 „
Specifisches Gewicht des Glycols bei 0°	0,9759 „
„ „ „ „ bei 24°, auf Wasser bei 0° bezogen	0,9605 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0°—24°	0,00064 „
Specif. Gew. des Glycols von Wurtz bei 0°	0,9638 „

Von der Reinheit des Glycols habe ich mich durch folgende Analysen überzeugt:

1) 0,1555 Grm. Glycol gaben 0,3465 Grm. CO_2 und 0,1735 Grm. H_2O.
2) 0,167 „ „ „ 0,371 „ „ „ 0,1875 „ „

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_6H_{14}O_2$.
C	60,77	60,59	61,01
H	12,39	12,45	11,86

Die Oxydation des Glycols wurde in derselben Weise, wie diejenige des Diallyls ausgeführt. Auf 2 Grm. Glycol nahm ich 17 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 22 Grm. H_2SO_4 und 170 Grm. Wasser. Die Oxydation verlief schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Farbe der Flüssigkeit war fast ganz grün. Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade machte sich Kohlensäureentwicklung bemerklich. Die Flüssigkeit wurde fast bis zur Trockne abdestillirt, und die flüchtigen Säuren nach Liebig's Verfahren in zwei Theile getheilt und in Bleisalze übergeführt. Da aber hierbei nicht die für das ameisensaure Blei charakteristischen Krystalle erhalten wurden, so führte ich die beiden Bleisalze in Silbersalze über. Das Silbersalz der durch directe Destillation erhaltenen Säure No. 1 gab zwei Krystallisationen und das Silbersalz der aus dem Natriumsalz abgeschiedenen Säure No. 2 — eine Krystallisation.

1) 0,2215 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,142 Grm. Ag.

2) 0,3285 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,2115 Grm. Ag.

3) 0,292 Grm. des Salzes der Säure No. 2 gaben 0,187 Grm. Ag.

	Gefunden.			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_2H_3O_2Ag$.
Ag	64,10	64,38	64,04	64,67

Daraus ist zu ersehen, dass bei der Oxydation des Glycols mit Chromgemisch Kohlen- und Essigsäure entstehen, was auch auf Grund seiner Structur zu erwarten war.[1])

Methylcrotylcarbinol. Da die Versuche mit der Oxydation des Diallyls gezeigt haben, dass seine Structur durch

[1]) Wislicenus giebt in seinem „Lehrb. d. organ. Chem." S. 471 (6. Aufl.) an, dass bei der Oxydation des Diallyldihydrats Kohlen- und Essigsäure entstehen. Ich habe aber keine Angabe gefunden, dass Jemand vor mir dieses Glycol der Oxydation unterwarf.

die Formel $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$ ausgedrückt werden kann, so muss der aus ihm entstehende Alkohol $C_6H_{11}(OH)$ die Zusammensetzung $CH_2=CHCH_2CH_2CH(OH)CH_3$ haben und als Methylcrotylcarbinol bezeichnet werden. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Synthese des Alkohols bestätigt. Crow[1]) hat bekanntlich durch die Reduction des von ihm aus Allylacetessigäther nach Zeidler's Verfahren erhaltenen Allylacetons, $C_3H_5CH_2COCH_3$, den Alkohol, Butallylmethylcarbinol genannt, gewonnen, dessen Structurformel $CH_2=CHCH_2CH_2CH(OH)CH_3$ zweifellos erscheint. Der in Rede stehende Alkohol siedet bei 138° bis 139°, sein specifisches Gewicht ist bei 16,2° = 0,842. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt bildet er den Essigäther, welcher bei 147°—149° siedet. Er verbindet sich mit Brom zu dem Bromid von der Formel $C_6H_{11}Br_2(OH)$, welches sich als ein dickliches Oel ausscheidet. Der aus Monojodhydrat des Diallyls entstehende Alkohol siedet nach Wurtz[2]) bei ca. 140° und hat das specifische Gewicht 0,8604—0,8625 bei 0°; sein Essigäther siedet bei 150°—160°. Vergleicht man nun diese Angaben, so unterliegt die Identität der beiden Verbindungen keinem Zweifel.

Bei der Bereitung des Glycols habe ich mit dessen Essigäther auch den entsprechenden Aether des Methylcrotylcarbinols erhalten. Ich führte ihn in Alkohol nach Wurtz's Verfahren durch die Destillation über Kalihydrat über. Nach einigen Destillationen habe ich eine Portion mit dem Siedepunkte 136°—139° erhalten, die aber bei der Analyse Zahlen gab, welche auf Beimischung des Aethers hinwiesen. Deshalb habe ich sie noch einmal über Kalihydrat destillirt und eine Substanz mit dem Siedepunkte 133° bis 136° erhalten.

1) 0,268 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 136°—139° gaben 0,682 Grm. CO_2 und 0,28 Grm. H_2O.

2) 0,181 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 133°—136° gaben 0,4665 Grm. CO_2 und 0,2015 Grm. H_2O.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **33**, 53. — Ann. Chem. Pharm. **201**, 42.

[2]) Ann. chim. phys. [4] **8**, 172.

	Gefunden.		Berechnet für	
	1.	2.	$C_6H_{11}(OH)$	$C_6H_{11}(C_2H_3O_2)$
C	69,4	70,33	72	67,60
H	11,6	12,37	12	9,86

Obwohl diese Zahlen auf die Anwesenheit des Essigäthers im Alkohol hinwiesen, habe ich diesen doch, da ich eine geringe Menge der Substanz hatte, ohne weitere Reinigung der Oxydation unterworfen. Die Oxydation des Alkohols wurde in derselben Weise, wie diejenige des Allyls ausgeführt; auf 8 Grm. des Alkohols nahm ich 32 Grm. $Cr_2K_2O_7$, 42 Grm. H_2SO_4 und 320 Grm. Wasser. Der Oxydationsprocess verlief sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt, der letztere abdestillirt, der Rückstand im Wasser gelöst und der Destillation unterworfen. Im Rückstande war nur eine kleine Quantität Harz vorhanden. Die flüchtigen Säuren wurden in Bleisalz übergeführt, da aber dieses Salz sich nicht krystallisirte, so bereitete ich das Silbersalz. Aus der Lösung desselben schieden sich kleine, zu Warzen gruppirte Krystalle aus.

1) 0,2595 Grm. des Salzes der ersten Krystallisation gaben 0,1665 Grm. Ag.

2) 0,242 Grm. des Salzes der zweiten Krystallisation gaben 0,154 Grm. Ag.

	Gefunden.		Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$.
	1.	2.	
Ag	64,54	63,22	64,67

Bei der Oxydation des Methylcrotylcarbinols bildet sich also auch hauptsächlich Essigsäure.

Bei der Oxydation aller Diallylhydrate entsteht demnach Essigsäure. Welches von diesen Hydraten bei der Oxydation des Diallyls erzeugt wird, ist schwer zu bestimmen. Die Bildung des Pseudohexylenoxyds ist weit wahrscheinlicher, da diese Substanz nach Jekyll durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diallyl entsteht.

Indem ich die gewonnenen Resultate zusammenfasse, komme ich zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Bernsteinsäure ist ein Product der directen Oxydation des Diallyls, welches sich an Stelle der doppelten Bindung spaltet.

2. Essigsäure ist ein Product der Oxydation des aus dem Diallyl entstehenden Hydrates.

3. Bei der Bildung des Diallyls erleidet das Allylradical keine Umsetzung; die Structurformel desselben muss durch $CH_2{=}CH\,CH_2\,CH_2\,CH{=}CH_2$ ausgedrückt werden.

---

2. Ueber Allyldiisopropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Diisopropyläthylenmilchsäure;

von

W. Lebedinsky.

Durch die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf einige Ketone sind bekanntlich vier Repräsentanten der tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ synthetisch dargestellt worden, nämlich Allyldimethyl-, Allyldiäthyl-, Allylmethylpropyl- und Allyldipropylcarbinol. In der Absicht, den mit dem Allyldipropylcarbinol isomeren Alkohol kennen zu lernen, und die oben erwähnte synthetische Reaction auch für die Ketone mit secundären Radicalen zu benutzen, unternahm ich auf den Vorschlag des Herrn Prof. A. Saytzeff die Darstellung und Untersuchung des Allyldiisopropylcarbinols.

Die Darstellung dieses Alkohols aus dem durch trockne Destillation des isobuttersauren Kalks erhaltenen Diisopropylketon wurde in ganz derselben Weise, wie bei der Synthese obengenannter ungesättigter tertiärer Alkohole ausgeführt. Die nach der Destillation der Producte mit Wasser erhaltene ölartige Flüssigkeit wurde mit wasserfreiem Bariumoxyd entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden drei Portionen für sich aufgefangen: a) bis 100°, b) von 100° bis 160° und c) von 160° bis 200°. Die zwischen 160° und 200° übergehende Portion wurde für die Darstellung des reinen Alkohols benutzt. Es ist zu bemerken, dass bei der Bereitung dieses Alkohols, ebenso wie bei

der Synthese des Diallylisopropylcarbinols, hoch siedende, vorläufig noch nicht untersuchte Producte entstehen, welche die Abscheidung des Alkohols sehr erschweren, weshalb die Ausbeute an Allyldiisopropylcarbinol nicht gut war.

Allyldiisopropylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, welche ähnlich dem Allyldipropylcarbinol etwas nach Terpentinöl riecht. Sein Siedepunkt liegt zwischen 169° bis 171°. Mit Aether und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältniss, ist in Wasser jedoch unlöslich und leichter als dasselbe.

Bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts wurden folgende Resultate erhalten:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0015 Grm.
„ „ gleichen Volumens des Allyldiisopropylcarbinols bei 0°	0,8685 „
„ „ gleichen Volumens des Allyldiisopropylcarbinols bei 24°	0,849 „
Spec. Gew. des Allyldiisopropylcarbinols bei 0°	0,8671 „
„ „ „ „ bei 24° auf Wasser bei 0° bezogen	0,8477 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 24°	0,00095 „

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,1395 Grm. des Alkohols gaben 0,395 Grm. CO_2 u. 0,1615 Grm. H_2O.
2) 0,105 „ „ „ „ 0,2965 „ „ „ 0,1240 „ „
3) 0,1465 „ „ „ „ 0,4115 „ „ „ 0,1735 „ „
4) 0,1905 „ „ „ „ 0,5360 „ „ „ 0,2225 „ „

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C	120	76,92	77,22	77,01	76,56	76,69
H	20	12,82	12,86	13,12	13,17	12,97
O	16	10,26	—	—	—	—
	156	100,00				

Allyldiisopropylcarbinol vereinigt sich mit Brom und giebt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}Br_2O$. Die Darstellung des Bromürs wurde in ätherischer Lösung ausgeführt. 1,3675 Grm. des Alkohols mit ungefähr 1,5 Grm. Brom behandelt, hatten 1,3445 Grm. Brom aufgenommen, während die berechnete Menge 1,4025 Grm. Brom beträgt. Das frisch gewonnene Bromür stellt in ätherischer Lösung eine durch-

sichtige Flüssigkeit dar, welche jedoch nach dem Verflüchtigen des Aethers im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk nach und nach sich bräunt und undurchsichtig wird, wobei sich die Ausscheidung von Bromwasserstoff bemerkbar macht.

Die Oxydation des Allyldiisopropylcarbinols wurde mittelst übermangansauren Kalis ausgeführt. Auf 16 Grm. Alkohol wurden 40 Grm. $KMnO_4$ und 2000 Grm. Wasser genommen. Der Alkohol wurde in einen mit Eiswasser abgekühlten Kolben gebracht und darauf die Lösung von $KMnO_4$ zugegossen. Die Oxydation ging bald nach deren Zusatz vor sich, wobei die Entfärbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung von MnO_2 zu bemerken war. Nach vollendeter Reaction wurde die farblose, alkalisch reagirende Lösung vom Niederschlag abfiltrirt, und derselbe mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Abdestilliren des erhaltenen Filtrates wurde eine ölige Flüssigkeit gewonnen, welche wahrscheinlich das bei der Oxydation entstehende Isobutyron ist, obwohl sie wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Unter den aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat durch Destillation erhaltenen flüchtigen Säuren konnte ich nur Buttersäure oder wahrscheinlich Isobuttersäure nachweisen. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

1. Ausscheidung. 0,0675 Grm. des Salzes gaben 0,037 Grm. Ag, entsprechend 54,81 % Ag.

2. Ausscheidung. 0,2585 Grm. des Salzes gaben 0,1405 Grm. Ag, entsprechend 54,35 % Ag.

Isobuttersaures Silber enthält 55,38 % Ag.

Ausser den erwähnten Producten wurden bei der Oxydation des Allyldiisopropylcarbinols einige nicht flüchtige Säuren erhalten, welche aus dem Rückstande von der Destillation der Producte mit Aether extrahirt wurden. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine gelb gefärbte syrupartige saure Flüssigkeit, welche mit kohlensaurem Kalk neutralisirt wurde, wobei sich ein lösliches und ein unlösliches Salz bildete. Das unlösliche Calciumsalz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak ausgefällt, bei 100° ge-

trocknet und der Analyse unterworfen. Nach den erhaltenen Resultaten erwies sich dieses Salz als oxalsaurer Kalk.

0,5445 Grm. des Salzes gaben 0,5015 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 27,09 % Ca. $\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Ca + H_2O$ enthält 27,39 % Ca.

Die aus dem löslichen Calciumsalze durch H_2SO_4 ausgeschiedene und mit Aether extrahirte Säure wurde als Syrup erhalten, welcher nach etwa drei Wochen langem Stehen im Exsiccator keine Spur einer Krystallisation zeigte. Diese Säure wurde zur Darstellung der Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-, Silber-, Cadmium-, Mangan-, Cobalt- und Lithiumsalze benutzt.

Alle diese Salze krystallisirten nicht gut und schieden sich aus ihren concentrirten Lösungen als Krusten ab.

Zur Analyse benutzte ich nur das Silber- und das Bariumsalz.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen:

0,144 Grm. des Salzes gaben 0,056 Grm. Ag, entsprechend 38,88 % Ag. $C_9H_{17}AgO_3$ enthält 38,43 % Ag.

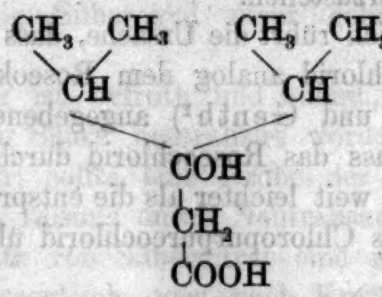
Die Analyse des Bariumsalzes gab folgende Zahlen:

1) 0,177 Grm. des Salzes gaben 0,086 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 28,56 % Ba.

2) 0,149 Grm. des Salzes gaben 0,072 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 28,40 % Ba.

$(C_9H_{17}O_3)_2Ba$ enthält 28,36 % Ba.

Aus der Zusammensetzung dieser Salze der nichtflüchtigen Säure ergiebt sich also, dass dieselbe durch die Oxydation des Alkohols an der Stelle der doppelten Bindung sich bildet. Somit muss man ihr folgende Structurformel:



geben und sie β-Diisopropyläthylenmilchsäure nennen.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

Aus den interessanten Untersuchungen, welche S. M. Jörgensen[1]) über eine bisher unbekannte Reihe von Chromammoniakverbindungen, in welchen 10 Mol. Ammoniak enthalten sind, soeben veröffentlicht hat, geht hervor, dass sich in diesen Verbindungen zwischen Kobalt und Chrom auffallende Analogien vorfinden, indem beide Verbindungen bilden, die sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als ihrer Eigenschaften völlig übereinstimmen.

Zu gleicher Zeit hat Dr. Jörgensen dargethan, dass es Roseoverbindungen von Chrom giebt, indem er nachgewiesen hat. dass das Chloropurpureochlorid des Kobalts und des Chroms durch Behandlung mit warmem, schwach salzsäurehaltigen Wasser eine Lösung giebt, die reichlich Roseochlorid neben wenig Chloropurpureochlorid enthält.

Die nachstehenden Beobachtungen werden die Existenz der Roseosalze von Chrom, welche in den meisten Fällen den schon bekannten Roseokobaltsalzen entsprechen, noch mehr darlegen, so wie auch in vielen Fällen die Darstellungsweise völlig analog ist; doch ist es mir nicht gelungen, Roseochromverbindungen mit den allgemeinen Säuren auf die bei Darstellung der entsprechenden Kobaltverbindungen übliche Weise darzustellen.

Wahrscheinlich rührt die Ursache, dass es nicht gelingt, das Roseochromchlorid analog dem Roseokobaltchlorid auf die von Gibbs und Genth[2]) angegebene Weise darzustellen, daher, dass das Roseochlorid durch Berührung mit starker Salzsäure weit leichter als die entsprechende Kobaltverbindung in das Chloropurpureochlorid übergeht. Wahr-

---

[1]) Om en ny Raekke Chromammoniakforbindelser. Festskrift ved Universitetets Jubelfest 1879. — Dies. Journ. [2] **20**, 105.

[2]) Sill. Amer. Journ. [2] **23**, 1857, S. 242.

scheinlich habe ich aus demselben Grunde auch nicht die von Geuther[1]) angegebene Methode, was das Chrom betrifft, anwendbar gefunden; — selbst wenn die Salzsäure durch Eis abgekühlt war, erhielt ich ausschliesslich Chloropurpureochlorid.

Nur durch Neutralisation des Hydrats mit der Säure, deren Salz man darzustellen wünscht, ist es mir gelungen, aus den allgemeinen Säuren die Roseochromsalze so rein darzustellen, dass sie zum Gegenstand der Untersuchung gemacht werden können.

Ich werde deshalb die Beschreibung der Methode zur Darstellung des Hydrats voranstellen.

Roseochromhydrat

wird durch Behandlung des Chloropurpureochromchlorids mit Silberoxyd und Wasser dargestellt; um eine vollständige Spaltung des Chlorids zu erreichen, bedarf es eines grossen Ueberschusses von Silberoxyd. Nachstehendes Verhältniss habe ich als das Angemessenste gefunden: Eine Lösung von 20 Grm. Silbernitrat wird mit Natron gefällt und die Fällung mittelst Decantirung völlig ausgewaschen; nach der letzten Decantirung wird das Silberoxyd mit dem übrig gebliebenen Wasser in einen kleinen porcellanenen Mörser, in welchen man voraus 5 Grm. trocknes Chloropurpureochromchlorid gebracht hat, gegossen; nach starkem Umrühren der Mischung mit dem Pistill während ca. 4 Minuten wird sie danach durch ein einigermaassen dickes Filter, auf dessen Boden ein wenig Silberoxyd zuvor gebracht worden ist, filtrirt.

Die Lösung ist tiefroth und nimmt, nachdem sie mit einer verdünnten Säure neutralisirt worden ist, eine gelbrothe Farbe an; sollte eine Probe der durch das Filter zuerst gehenden Lösung durch Neutralisation mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat eine merkbare Trübung von Chlorsilber sogleich oder nach Erwärmen hervorrufen,

[1]) Geuther: Lehrbuch der Chemie, Jena 1870.

so wird das Filtrat, nachdem die Hälfte desselben das Filter passirt hat, wiederum auf dieses zurückgebracht. Selbst bei dieser Maassregel enthält das Filtrat in der Regel noch eine Spur von Chlor, welche jedoch bei der Darstellung der Salze von keinem Einfluss ist.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass es nicht vortheilhaft ist, das Chlorid längere Zeit, als vorhin angegeben, der Berührung mit Silberoxyd und Wasser auszusetzen; es tritt hierdurch eine weitergehende Zersetzung ein, wodurch freies Ammoniak, welches etwas von dem gebildeten Chlorsilber auflöst und zugleich auf das Hydrat zersetzend wirkt, gebildet wird. — Selbst wenn die Berührung nicht mehr als 4 Minuten gedauert hat, enthält das Filtrat gleich etwas aufgelöstes Chlorsilber, welches durch Neutralisation des Hydrates mit einer verdünnten Säure ausgefällt wird; zugleich nimmt man fast immer einen schwachen Geruch nach Ammoniak wahr. Die ganze Darstellung muss ohne Zutritt des Tageslichtes vorgenommen werden.

Die Auflösung des Hydrats wird bei längerem Stehen unter Ausscheidung von Chromoxyd und Entwicklung von Ammoniak zersetzt; beim Erwärmen tritt diese Spaltung sofort ein; es ist eine stark alkalische Flüssigkeit. Bei Zusatz von concentrirten Säuren im Ueberschuss bilden sich in mehreren Fällen krystallinische Fällungen der entsprechenden Salze.

Roseochromchlorid,
$Cr_2, 10\,NH_3, Cl_6 + 2H_2O$,

wird durch Neutralisation des Hydrates mit schwacher Salzsäure dargestellt; um den Verlust zu vermeiden, der, wenn man das Hydrat, bis es vom Silberoxyd völlig filtrirt ist, stehen lässt, entstehen wird, habe ich es unmittelbar in schwache Salzsäure abfiltrirt, also dass ich immer dafür Sorge trug, dass diese in einem so geringen Ueberschuss wie möglich vorhanden war; wenn stärkere Salzsäure oder ein grösserer Ueberschuss angewendet wird, werden durch die spätere Verdunstung der Flüssigkeit ziemlich bedeutende Mengen von Chloropurpureochlorid gebildet.

Die so dargestellte, nur wenig saure Lösung des Chlorids wird von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber filtrirt und zur freiwilligen Verdampfung im starken Luftzuge hingesetzt, so dass die Eindampfung bis zur Trockenheit höchstens 24 bis 30 Stunden erfordert; wenn das Chlorid sich als eine noch feuchte Krystallrinde abgesetzt hat, so wird die noch daran hängende Mutterlauge sorgfältig abgegossen, da das Salz, wenn es mit der sauren Mutterlauge bis zur vollständigen Trockne steht, mehr Chloropurpureochlorid enthält, weil es, wegen längerer Berührung mit Salzsäure, sehr geneigt ist, in diese Verbindung überzugehen. — Alsdann wird die Krystallmasse zwischen Filtrirpapier gepresst, einmal mit einer äusserst geringen Quantität Wasser gewaschen, und dann an der Luft, gegen die directe Einwirkung des Lichtes geschützt, getrocknet, nachdem man wiederum das Salz zwischen Filtrirpapier gepresst und so das meiste Wasser im Voraus entfernt hat. — Aus 5 Grm. Chloropurpureochlorid habe ich in der Regel 4 Grm. Roseochlorid gewonnen.

Das Salz wird auch durch Fällung einer starken Lösung des Hydrats mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss gebildet. Diese Methode ist aber nicht zweckmässig, theils ist die Fällung nicht eine vollständige, theils bilden sich durch die Einwirkung der starken Salzsäure in der langen Zeit, während welcher der Niederschlag sich absetzt, erkennbare Quantitäten von Chloropurpureochlorid, welches durch seine rothe Farbe vom Roseosalz, welches auf diese Weise gefällt, eine gelbe Farbe hat, sich leicht unterscheiden lässt.

Das durch freiwillige Verdunstung der Lösung gebildete Roseochlorid ist ein orangefarbenes, krystallinisches, in kaltem Wasser leicht lösliches Salz; doch wird die Lösung bei Anwendung einer geringeren Quantität von Wasser selten ganz klar, da das Salz in der Regel wenige Procente Chloropurpureochlorid enthält. In Weingeist ist Roseochlorid unlöslich und scheint, wenn es hiermit behandelt wird, beim nachfolgenden Trocknen in Chloropurpureochlorid überzugehen.

Die neutrale Lösung des Salzes hat eine gelbe bis gelbrothe Farbe; wenn sie längere Zeit im Licht steht, wird sie zersetzt, und es scheidet sich Chromoxydhydrat aus; beim Kochen geht diese Zersetzung sogleich vor sich; 1—2 Tropfen Salzsäure genügen, um der Zersetzung vorzubeugen, wenn die Lösung in der Kälte steht; wird sie damit oder mit noch mehr Salzsäure erwärmt, so wird Chloropurpureochlorid gebildet; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das ganze Salz in dieser Form ausgefällt.

Ein Zusatz von Ammoniak bewirkt, wenn es steht oder erhitzt wird, vollständige Zersetzung; die Auflösung nimmt sofort bei Zusatz von Ammoniak eine tiefrothe Farbe an.

Während im Chloropurpureochlorid die zwei Chloratome am stärksten gebunden sind und erst vom Silbernitrat nach Erhitzen gefällt werden, wird im Roseochlorid alles Chlor in der Kälte vom Silbernitrat gefällt.

Die frisch bereitete wässrige Lösung des Chlorids zeigte folgendes Verhalten gegen verschiedene Reagentien:

Salpetersäure, höchst concentrirt, fällt aus einer concentrirten Lösung des Chlorids gelbes Nitrat.

Bromwasserstoffsäure, concentrirt, fällt auf obige Weise Roseobromid als ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Fluorkieselsäure fällt nicht das Salz; nur wenn es ein wenig Purpureosalz enthält, bildet sich das charakteristische Chloropurpureochromsiliciumfluorid; im Filtrate ist alles Roseosalz aufgelöst; ein Zusatz von Weingeist ruft einen gelbweissen Niederschlag von feinen Krystallnadeln hervor.

Wasserstoff-Platinchlorid bringt in verdünnter Lösung des Chlorids keinen Niederschlag; ein geringer Gehalt von Chloropurpureochlorid kommt auch hier dadurch zum Vorschein, dass das charakteristische Platindoppelsalz des Purpureochlorids sich nach dem Stehen oder Umschütteln ausscheidet; wenn dieses abfiltrirt, und das Filtrat mit Weingeist versetzt worden ist, erscheint ein heller wolkiger Niederschlag an der Berührungsfläche zwischen den Flüssig-

keiten. — Mittelst Anwendung einer starken Lösung des Roseochlorids giebt Platinchlorid nach kurzem Stehen einen krystallinischen Niederschlag, der aus ungleichartigen mikroskopischen Krystallen besteht, indem sich ausser einzelnen Krystallen von Chloropurpureochromplatinchlorid finden: 1) dünne Blätter von rhombischer Form, 2) bündel- oder sternförmig geordnete gelbe Krystalle, und 3) deutlich entwickelte sechsseitige Prismen.

Das Filtrat gab nach 24stündigem Stehen einen geringen Bodensatz, der fast ausschliesslich aus den letztgenannten prismatischen Krystallen bestand.

Der erstgenannte ungleichartige Niederschlag scheint durch Stehen unter der Flüssigkeit allmählich in die prismatische Form überzugehen.

Wasserstoffplatinchlorid und unmittelbar danach schwefelsaure Magnesia rufen, wenn sie einer verdünnten Lösung von Roseochlorid zugesetzt werden, entweder sofort oder nach dem Umschütteln einen schönen, gelben, seideglänzenden Niederschlag von Roseochromsulfatplatinchlorid hervor, so wie Jörgensen es in einer durch Kochen des Chloropurpureochlorids mit Wasser, dem einige Tropfen schwacher Salzsäure zugesetzt waren, gebildeten Lösung nachgewiesen hat.

Natriumplatinchlorid und danach Natriumoxalat geben auf ähnliche Weise einen Niederschlag, der jedoch erst nach dem Stehen erscheint; er besteht aus schönen, rothen, prismatischen Krystallen, wahrscheinlich Roseochromoxaloplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid und danach Natriumphosphat geben gleichfalls einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich Roseochromphosphatoplatinchlorid.

Quecksilberchlorid erzeugt einen blassrothen Niederschlag von feinen Krystallnadeln.

Chromsaures Kali giebt keinen Niederschlag, sondern die Flüssigkeit nimmt eine tiefe rothbraune Farbe an; nach Zusatz von Weingeist entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der wahrscheinlich aus einer dem in dem Nach-

stehenden beschriebenen Bromochromat entsprechenden Verbindung besteht, welcher aber vom beigemischten Alkali nicht frei darzustellen ist.

Saures chromsaures Kali giebt keinen Niederschlag in einer verdünnten Lösung des Chlorids; wenn ein wenig Weingeist zugesetzt wird, entsteht ein dunkler, orangefarbener Niederschlag, der unter dem Mikroskop als gelbe Krystallnadeln, die in der Regel dendritisch zusammengehäuft sind, erscheint.

Natriumpyrophosphat giebt einen Niederschlag, der im überschüssigen Chlorid aufgelöst wird und deshalb erst dauerhaft wird, wenn das Fällungsmittel in hinlänglicher Menge zugesetzt worden ist; der Niederschlag wird indess aufgelöst, bevor er sich gesetzt hat, und die Flüssigkeit hat alsdann eine rothe Farbe; wenn eine geringe Quantität Weingeist zugesetzt wird, entsteht eine Trübung, und es setzt sich ein theerartiger Bodensatz ab.

Phosphormolybdänsäure giebt in der neutralen Lösung des Chlorids einen voluminösen blassrothen Bodensatz.

Ferrocyankalium giebt, wenn es mit Vorsicht bei Vermeidung eines Ueberschusses zugesetzt wird, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich langsam absetzt und aus farblosen, sehr langen und dünnen, seideglänzenden Nadeln besteht.

Ferridcyankalium giebt nach Schütteln oder Stehen einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag, der aus augitischen Krystallen besteht, und später zu beschreiben ist; der Niederschlag bildet sich selbst in sehr verdünnten Lösungen beim Schütteln oder Stehen. Diese Reaction ist sowohl dem Roseochrom- als den Roseokobaltverbindungen sehr charakteristisch.

Kobaltidcyankalium und Chromidcyankalium geben in concentrirter Lösung des Chlorids gleichfalls krystallinische, mit dem vorgenannten isomorphe Niederschläge, die später zu beschreiben sind.

Das trockne Roseochromchlorid kann nicht lange aufbewahrt werden; wenn es einige Wochen gestanden hat, nimmt es in der Regel eine mehr und mehr dunkle Farbe

an; man bemerkt den Geruch von Ammoniak, und das Salz wird schwieriger und mit dunkelrother Farbe aufgelöst. — Wenn das so veränderte Salz mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, so giebt es doch eine ziemlich grosse Menge von Chloropurpureochlorid, so dass man auf diese Weise etwas von dem, was sonst verloren gehen würde, gewinnen kann.

Im Ganzen genommen ist Roseochromchlorid weniger stabil als die entsprechende Kobaltverbindnng, mit welcher es übrigens viele Reactionen gemein hat.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,337 Grm. verloren beim Stehen bei 90°—100° während 3 Stunden 0,022 Grm. oder 6,53 % H_2O.

Der Rest gab nach dem Glühen 0,098 Grm. Cr_2O_3 oder 19,91% Chrom.

0,589 Grm., mit Natronlauge gekocht und das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, lieferte 0,9758 Grm. AgCl oder 40,98% Chlor.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	19,94	19,91
6 Cl	40,69	40,98
$2H_2O$	6,87	6,53

Die Formel wird also $Cr_2, 10NH_3, Cl_6 + 2H_2O$, dem Roseokobaltchlorid entsprechend; dass die Chlorbestimmung sich ein wenig zu hoch herausgestellt hat, ungeachtet aller bei der Analyse angewandten Vorsichtsmaassregeln, rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalt von Chloropurpureochlorid und möglicher Weise von wenig zwischen den Krystallen eingeschlossener freier Salzsäure her, da diese vielleicht bei dem Auswaschen des Salzes kaum völlig entfernt worden ist.

Dass das Salz $10NH_3$ enthält, habe ich, sowohl was dieses als die folgenden Salze betrifft, dadurch dargethan, dass es gelingt, sie alle beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chloropurpureochlorid überzuführen.

Roseochrombromid, $Cr_2, 10NH_3, Br_6 + 2H_2O$.

Dieses Salz, welches, mit dem vorhergehenden verglichen, sich durch eine weit grössere Beständigkeit auszeichnet, habe

ich durch Neutralisation des Hydrates mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Thl. conc. Bromwasserstoffsäure zu 3 Thln. Wasser) dargestellt. — Die Auflösung wird, nachdem wenige Tropfen Bromwasserstoffsäure ferner hinzugesetzt worden sind, zu freiwilliger Verdunstung in starken Luftzug gesetzt; die nach vollständigem Eindampfen zur Trockne restirende Krystallmasse wird in einer geringen Quantität Wasser aufgelöst; die Lösung wird von etwa anwesendem, schwer löslichen Purpureosalz abfiltrirt, und dem Filtrat ein gleiches Volum concentrirter Bromwasserstoffsäure zugesetzt, wodurch der grösste Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Roseosalzes in völlig reinem Zustande als ein gelber Niederschlag sogleich ausfällt; nachdem dieser sich gesetzt hat, wird die Flüssigkeit decantirt, welche beim Kochen ein wenig Bromopurpureobromid liefert. — Der Niederschlag wird auf ein Saugfilter gebracht und, nachdem die darin hängende Säure zum Theil davon ausgesogen ist, mit Weingeist von 80 %, bis das Filtrat säurefrei geworden, ausgewaschen; das Salz trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur.

Auf diese Weise dargestellt, bildet das Roseobromid ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe sich löst; unter dem Mikroskop erscheint es als unregelmässige sechsseitige Tafeln, wahrscheinlich, soweit es bei einzelnen Krystallen wahrgenommen werden konnte, Prismen, bei welchen das Pinakoid sehr stark entwickelt ist.

Wie oben angedeutet, ist das Salz weit stabiler als das Chlorid; bei gewöhnlicher Temperatur kann es ziemlich lange unter concentrirter Bromwasserstoffsäure stehen, ohne dass man einen merkbaren Uebergang zum Purpureosalz bemerkt, und die oben erwähnte Auflösung des Roseobromids in concentrirter Bromwasserstoffsäure, die man durch eine nicht ganz vollständige Fällung des Salzes erhält, kann gleichfalls lange stehen, bis das Roseobromid als Purpureosalz ausgefällt wird, indess das Chlorid mittelst starker Salzsäure sehr rasch in Purpureosalz übergeht.

Wenn das Roseobromid mit starker Bromwasserstoff-

säure gekocht wird, geht es vollständig in Bromopurpureobromid über.

Die wässrige Lösung des Salzes wird beim Stehen oder Erwärmen gespaltet, eine äusserst geringe Menge von Bromwasserstoffsäure vermag aber die Zersetzung zu verhindern (z. B. die geringe Menge der Säure, welche das Salz enthalten kann, wenn das Auswaschen unzulänglich gewesen ist).

Das trockne Salz habe ich monatelang, gegen das Licht geschützt, aufbewahren können, ohne dass es sich merklich geändert hat; es war nach dieser Zeit in Wasser vollständig klar und schnell löslich.

Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, und der Rest, der eine violettrothe Farbe hat, enthält Bromopurpureobromid. Beim ferneren Erwärmen über einer Bunsen'schen Lampe wird Brom entwickelt.

Die kalt bereitete Lösung des Bromids giebt folgende Reactionen:

Natriumplatinbromid giebt in einer einigermaassen concentrirten Lösung des Roseobromids beim Schütteln und kurzen Stehen einen braunrothen, krystallinischen, später näher zu beschreibenden Niederschlag von Roseochromplatinbromid.

Natriumplatinbromid und unmittelbar danach schwefelsaure Magnesia erzeugt in einer verdünnten Lösung einen orangegelben, seideglänzenden Niederschlag von Roseochromsulfatoplatinbromid (s. u.).

Natriumplatinbromid und unmittelbar danach Natriumphosphat (Na_2HPO_4) giebt einen schönen, rothen, glänzenden, krystallinischen Niederschlag; man darf nicht viel Natriumphosphat zufügen, da der Niederschlag dabei ziemlich geschwind zersetzt wird.

Natriumplatinbromid und oxalsaures Natron bringt in einer verdünnten Lösung von Roseobromid bei längerem oder kürzerem Stehen schöne rothe, prismatische Krystalle hervor, wahrscheinlich Oxaloplatinbromid.

Natriumplatinbromid und unmittelbar danach eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat geben nach dem

Schütteln einen Niederschlag von carminrothen, glänzenden Krystallen; zu gleicher Zeit wird bisweilen ein gelbes Salz gebildet. — Der Niederschlag zersetzt sich, wenn er einige Zeit unter der Flüssigkeit steht, in welcher er gefällt ist.

Kalium-Goldchlorid giebt in einer concentrirten und bromwasserstoffsauren Lösung des Roseobromids einen schönen, in reflectirtem Lichte fast metallisch glänzenden Niederschlag von dunkler Farbe, der, unter dem Mikroskope besehen, aus sechsseitigen rothbraunen Tafeln besteht. — Der Niederschlag erscheint in der Regel nach kurzem Stehen.

Kalium-Goldchlorid und unmittelbar danach schwefelsaure Magnesia (conc. Lösung) geben nach einigem Umschütteln einen dunklen, krystallinischen, metallglänzenden Niederschlag, der, unter dem Mikroskope besehen, aus rectangulären, sehr stark dichroïtischen Tafeln besteht. — Die Lösung des Roseobromids war hier gleichfalls mit Bromwasserstoffsäure versetzt.

Kalium-Goldchlorid und Natriumphosphat (Na_2HPO_4) geben in einer gleichfalls bromwasserstoffsauren Lösung einen sehr dunklen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als vierseitige, im durchfallenden Licht gelbe, bisweilen durch ein Doma abgestumpfte Prismen erscheint. Diese Krystalle sind, wie die hervorgehenden, stark dichroïtisch.

Ferrocyankalium und Ferridcyankalium verhalten sich wie dem Chlorid gegenüber.

Chromsaures Kali giebt in einer verdünnten Lösung des Bromids, wie bei dem Chlorid, eine tiefdunkle Färbung der Flüssigkeit; in einer sehr concentrirten Lösung entsteht dagegen ein dunkler rothbrauner Niederschlag; wenn man die angemessene Grenze der Concentration trifft, kann der Niederschlag nach einiger Zeit in schönen rothbraunen Nadeln erhalten werden.

Pikrinsäure giebt einen Niederschlag, der sofort aufgelöst wird, so lange als die Säure in einigermaassen reichlicher Menge noch nicht hinzugefügt ist; danach wird ein gelbes krystallinisches Salz, welches unter dem Mikroskope als lange Nadeln erscheint, gefällt.

Gleichwie im Chlorid, wird im Bromid alles Brom in der Kälte von Silbernitrat gefällt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,5337 Grm. Bromid verloren bei 100° 0,0241 Grm. oder 4,52 % H_2O. Der Rest gab nach dem Glühen 0,1032 Grm. Cr_2O_3 oder 13,25 % Chrom.

0,547 Grm., mit Natronlauge zersetzt, gaben 0,782 Grm. AgBr oder 60,84 % Brom.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	13,20	13,25
6 Br	60,73	60,84
$2H_2O$	4,55	4,52

Roseochromjodid, $Cr_2, 10NH_3, J_6 + 2H_2O$,

wird durch Neutralisation des Hydrats mit frisch zubereiteter verdünnter Jodwasserstoffsäure dargestellt. — Die Lösung wird, mit ein paar Tropfen verdünnter Jodwasserstoffsäure versetzt, zu freiwilliger Verdunstung in starken Luftzug gesetzt; wenn sie so gut wie vollständig zur Trockne eingedampft worden ist, wird eine geringe Menge Wasser, so dass eine sehr concentrirte Lösung entsteht, hinzugesetzt; diese wird filtrirt, und das Filtrat durch Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Volum farbloser Jodwasserstoffsäure gefällt; der Niederschlag wird, nachdem die obenan stehende Flüssigkeit decantirt ist, auf ein Filter gebracht und einmal mit Wasser und einige Zeit danach mit Weingeist ausgewaschen.

In Folge der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure wird etwas freies Jod gebildet, deren völlige Entfernung vom Salze fast unmöglich ist; ich habe deshalb das Salz, nachdem es einige Zeit mit Weingeist ausgewaschen, an der Luft getrocknet, es nachher auf das Saugfilter gebracht und mit Weingeist von 90 % gewaschen, bis dieser fast ungefärbt hindurchgeht; eine helle gelbe Farbe hat er jedoch immer.

Dann wird das Salz an der Luft getrocknet, und man erhält ein gelbes krystallinisches, mit dem Bromid isomorphes Pulver. — Während des Auswaschens mit Weingeist scheint es eine etwas geänderte Farbe anzunehmen; dies hat jedoch nichts zu bedeuten, da die ursprüngliche

Farbe nach dem Trocknen zurückkehrt; wahrscheinlich verliert es ein wenig Krystallwasser, welches wieder aufgenommen wird.

Roseochromjodid ist in Wasser leicht löslich, aber die wässrige Lösung wird, wie die im Vorhergehenden erwähnten Salze, beim Kochen oder Stehen zersetzt; ein paar Tropfen schwacher Säure reichen hin, um es dagegen zu schützen.

Es widersteht dem Einfluss starker Jodwasserstoffsäure besser, als das Bromid dem der starken Bromwasserstoffsäure, indem es beim Stehen damit keiner Aenderung unterliegt, und verträgt, ohne merkbare Aenderung einige Zeit damit gekocht zu werden; beim Erwärmen in einem Reagensglase mit starker Jodwasserstoffsäure bis zum heftigen Kochen scheint es sich nach und nach aufzulösen, und bei fernerem heftigen Kochen scheidet sich ein violetter Bodensatz aus, der in der Flüssigkeit fast unlöslich ist und ohne Zweifel aus Jodopurpureochromjodid besteht. — Durch Behandeln des Roseojodids in einer Schale mit starker Jodwasserstoffsäure habe ich das Salz mehrere Minuten ruhig gekocht, ohne die genannte Aenderung zu bemerken.

Es geht also deutlich hervor, dass der Uebergang zu Purpureosalz leicht bei dem Chloride stattfindet, langsamer bei dem Bromid und mit ziemlich grosser Schwierigkeit bei dem Jodid.

Dieses verträgt, gleichwie das Bromid, längere Zeit aufbewahrt zu werden, ohne einiger Veränderung zu unterliegen.

Die Auflösung des Jodids giebt mit Ferridcyankalium nach dem Schütteln denselben charakteristischen Bodensatz, wie die vorhergehenden Roseosalze.

Chromsaures Kali in conc. Lösung giebt mit einer einigermaassen starken Lösung des Jodids einen krystallinischen Niederschlag von hellerer Farbe, als die bei dem Bromid hervorgebrachte Fällung.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,6298 Grm. verloren bei 110° 0,0213 Grm. oder 3,38 % Wasser. Der Rest hinterliess beim Glühen 0,0905 Grm. Cr_2O_3 oder 9,80 % Chrom.

0,7000 Grm. mit Natronlauge behandelt, das Filtrat mit $AgNO_3$ gefällt und dann mit Salpetersäure versetzt, gaben 0,9215 Grm. AgJ oder 71,14 % Jod.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	9,73	9,80
6 J	71,05	71,14
$2H_2O$	3,35	3,38

Roseochromsulfat,

$Cr_2, 10NH_3, (SO_4)_3 + 5H_2O$.

Dieses Salz wird durch Neutralisation des Hydrates mit schwacher Schwefelsäure dargestellt; aus dieser Lösung wird es beim Zusatz von $^1/_2$ Volum Weingeist von 90 % gefällt; der Niederschlag ist bei der Fällung ölartig, wird aber beim Schütteln schnell krystallinisch; er wird auf das Filter gebracht, mit Weingeist ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskope erscheint er als quadratische, durch Pyramiden abgestumpfte Prismen.

Roseochromsulfat ist in Wasser leicht löslich; die neutrale Lösung wird durch Erwärmen erst roth und danach unter Ausscheidung von Chromhydroxyd völlig zersetzt.

Ferrocyankalium verhält sich wie dem Chlorid gegenüber; Ferridcyankalium gleichfalls.

Natrium-Platinchlorid (oder Wasserstoff-Platinchlorid) giebt einen gelben seideglänzenden Niederschlag von Roseochromsulfatoplatinchlorid.

Natrium-Platinbromid (oder Wasserstoff-Platinbromid) giebt ebenso einen seideglänzenden Niederschlag von tieferer goldgelber Farbe.

Die beiden genannten Reactionen sind am schönsten in ziemlich stark verdünnten Lösungen des Sulfats (2 : 300); in starken Lösungen ist die gelbe Farbe des Niederschlages matter.

Das Sulfat ist in dem Zustande, worin man es auf die oben angegebene Weise erhält, nicht besonders stabil; bisweilen wird es während des Trocknens zersetzt; in der Regel aber tritt die Zersetzung erst dann ein, wenn es einige Zeit

gestanden hat; es wird erst zähe, dann trocken und fest; die Farbe ändert sich zur selbigen Zeit und wird dunkel rothviolet; als es zwei bis drei Wochen in einem gegen die Einwirkung des Lichtes geschützten Glase gestanden hatte, war die Aenderung vollständig; beim Oeffnen des Glases bemerkte man deutlich den Geruch von Ammoniak, und das Salz war nicht länger im Wasser klar löslich; erst durch Zusatz von ein wenig verdünnter Salzsäure löste es sich mit tiefer rother Farbe auf. — Diese Lösung giebt keine von den für das Sulfat charakteristischen Reactionen mehr; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure giebt sie etwas Chloropurpureochlorid. Das reine Sulfat wird durch diese Behandlung in letztgenanntes Salz völlig umgewandelt.

Beim Erwärmen des trocknen Salzes auf 98°—100° habe ich nur so viel Wasser, als $4\,H_2O$ entspricht, entfernen können. Da die Chrombestimmung indess einem Gehalt von $5\,H_2O$ entspricht, so halte ich diese Wassermenge für die richtige; das 5. Molekül Wasser ist dann stärker gebunden. Das Salz verträgt bei 100° nicht längeres Stehen, ohne dass es weiter zersetzt wird.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,495 Grm. Sulfat gaben bei 98° 0,053 Grm. oder 10,7% H_2O.

Der Rest hinterliess beim Glühen erst über einer gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe, zuletzt vor dem Gebläse, um den letzten Ueberrest der Schwefelsäure, der hartnäckig zurückgehalten wird, herauszutreiben, 0,116 Grm. Cr_2O_3 oder 16,04 % Chrom.

0,553 Grm., mit Natron zersetzt, gaben 0,603 Grm. $BaSO_4$ oder 37,4 % Schwefelsäure.

	Berechnet.	Gefunden.
2 Cr	16,00	16,04
$(SO_3)_3$	36,78	37,43
$4\,H_2O$	11,03	10,70

Dass die Schwefelsäurebestimmung zu hoch ausgefallen ist, rührt wahrscheinlich von einer beginnenden Zersetzung oder einer Verunreinigung des Salzes her; mehrere Versuche haben dasselbe Resultat gegeben.

Roseochromnitrat, $Cr_2, 10\,NH_3, (NO_3)_6 + 2\,H_2O$.

Das Hydrat wird durch schwache Salpetersäure neutralisirt; von dieser werden ein paar Tropfen im Ueberschuss hinzugesetzt, und die Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt; nachdem es bis zur Trockne völlig eingedampft ist, wird die Krystallrinde von der Schale geschabt, in einem Mörser ein wenig zerrieben, zwischen Filtrirpapier gepresst und auf das Filter gebracht, wo es mit Weingeist von 90% auszuwaschen ist. Dann wird das Salz an der Luft getrocknet.

Wenn das Hydrat mit concentrirter Salpetersäure versetzt wird, erhält man ein gelbes, krystallinisches Salz, welches jedoch weniger haltbar ist und sich schwerer auswaschen lässt als dasjenige, welches auf obige Weise dargestellt wird.

Das Roseochromnitrat ist ein gelbrothes Salz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erwärmen bis zu 110° 2 Mol. Krystallwasser verliert; über einer Lampe erhitzt verpufft es.

Eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes giebt folgende Reactionen:

Wasserstoff-Platinchlorid giebt beim kurzen Stehen einen krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope als rhombische Prismen erscheint.

Ferridcyankalium erzeugt beim Schütteln den für die Roseosalze charakteristischen Niederschlag.

Wasserstoff-Platinchlorid und unmittelbar danach schwefelsaure Magnesia geben in einer verdünnten Lösung des Roseonitrats den gelben, seideglänzenden Niederschlag von Roseochromsulfatoplatinchlorid.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Nitrat völlig in Chloropurpureochromchlorid übergeführt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,4992 Grm. verloren bei 110° 0,024 Grm. oder 4,8 % Wasser.

0,5200 Grm. wurden in einem Tiegel mit conc. Salzsäure bis zur Trockne eingedampft und das dadurch gebildete Chloropurpureochromchlorid gab beim Glühen 0,1152 Grm. Cr_2O_3 oder 15,17 % Chrom.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	15,29	15,17
$2 H_2O$	5,27	4,80

Roseochrom-Platinbromid,
$Cr_2, 10 NH_3, Br_2, 2 PtBr_6 + 4 H_2O$.

Diese Verbindung wird als ein dunkel rothbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von Roseochrombromid mit Natrium-Platinbromid versetzt wird.

Das Salz bildet, wenn es ohne Zusatz von Weingeist gefällt worden ist, schöne rothbraune Krystalle, die unter dem Mikroskope als sechsseitige, gewöhnlich durch Pyramiden abgestumpfte Prismen erscheinen.

Nach dem Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure im Ueberschuss scheidet sich beim Abkühlen Bromopurpureochrombromid aus.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,426 Grm. verloren nach ca. 24 Stunden bei 100°—110° 0,0153 Grm. oder 3,61 % H_2O.

Der Rest gab beim Glühen 0,1250 Grm. $Pt + Cr_2O_3$ oder 29,34%, welcher, mit Salpeter und Soda geschmolzen, 0,0897 Grm. Platin oder 21,05 % Pt lieferten.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	5,60	5,67 (Differenz)
2 Pt	21,26	21,05
$4 H_2O$	3,86	3,61

Roseochromsulfatoplatinchlorid,
$Cr_2, 10 NH_3 . (SO_4)_2 . PtCl_6$,

ist schon früher von Jörgensen durch Einwirken von Wasserstoffplatinchlorid und schwefelsaurer Magnesia auf eine Lösung, welche Roseochromchlorid enthält und durch Kochen von Chloropurpureochlorid mit schwachem salzsäurehaltigem Wasser gebildet wird, dargestellt worden.

Ich habe es beim Fällen von Roseochromsulfat mit Wasserstoffplatinchlorid dargestellt; das Roseosulfat muss, seiner geringen Beständigkeit wegen, unmittelbar vor dem

Gebrauche dargestellt werden; am besten wird die Lösung, welche man bei Neutralisation des Hydrates mit Schwefelsäure erhält, dazu angewandt.

Wendet man das trockne Sulfat an, so erhält man leichter Verunreinigungen im Sulfatoplatinchlorid, da das Sulfat bisweilen verschiedene Zersetzungsprodukte enthält (z. B. Ammonsulfat).

Die Lösung des Sulfats darf sehr verdünnt werden, bevor man Wasserstoffplatinchlorid zufügt, da das aus concentrirter Lösung gefällte Product weniger rein ist.

Der Niederschlag bildet schöne, goldglänzende Krystalle, ist in Wasser schwer löslich, weshalb er auch mit diesem ausgewaschen und danach an der Luft getrocknet wird.

Eine geringe Menge Feuchtigkeit wird wegen der grossen Oberfläche des Salzes hartnäckig zurückgehalten und erst nach einigen Stunden bei 100° abgegeben. Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt; dagegen verträgt es Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, worin es sich löst, und krystallisirt dann beim Abkühlen prismatisch; wird stärkere Salzsäure angewandt, so tritt Zersetzung ein, und beim Kochen mit höchst concentrirter Salzsäure wird Chloropurpureochromchlorid gebildet.

Die Krystallform ist genau die von Jörgensen angegebene.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,411 Grm. lieferten über einer gewöhnlichen Lampe und zuletzt vor dem Gebläse 0,163 Grm. Pt + Cr_2O_3 oder 39,66 %.

Dieser Rest mit Salpeter und Soda geschmolzen, und die Masse mit Wasser ausgezogen, lieferte 0,0925 Grm. Platin oder 22,5 %.

0,9895 Grm. wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen, und der Auszug in zwei gleiche Hälften getheilt; in der einen wurde die Chlormenge nach Uebersättigung mit Salpetersäure, in der anderen die Schwefelsäure nach wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure bestimmt. So erhielt ich 0,483 Grm. AgCl nnd 0,2665 Grm. $BaSO_4$ oder 24,16 % Chlor und 18,42 % SO_3.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	11,96	11,75
Pt	22,55	22,50
6 Cl	24,26	24,16
2 SO_3	18,22	18,42

Roseochromsulfatoplatinbromid,
Cr_2, 10 NH_3, $(SO_4)_2$. $PtBr_6$,

wird dem vorhergehenden Salz völlig analog dargestellt, indem eine verdünnte Lösung von Roseochromsulfat mit Natrium-Platinbromid oder eine verdünnte Lösung von Roseochrombromid mit Natrium-Platinbromid und schwefelsaurer Magnesia versetzt wird.

Die bei dem vorhergehenden Salz erwähnten Vorsichtsmaassregeln sind auch hier zu beachten. Wenn die Lösung des Roseosulfates sehr verdünnt ist, bildet sich ein prachtvoller, goldgelber, glänzender Niederschlag von tieferer Farbe als das vorhergehende Salz; unter dem Mikroskop erscheint er als mit dem vorhergehenden Salz isomorphe Tafeln.

Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt, ebenso bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, worin es fast unlöslich ist; beim Erwärmen mit bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser (nur einige Tropfen Bromwasserstoffsäure) wird es ohne Zersetzung gelöst, und aus einer so bereiteten starken Auflösung kann es wieder krystallisiren und bildet dann Prismen; wenn etwas mehr Bromwasserstoffsäure zugesetzt worden ist, krystallisirt ein in Wasser lösliches, dem Roseochromplatinbromid ähnliches braunrothes Salz; höchst concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt beim Kochen Bromopurpureochrombromid.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2975 Grm. gaben beim Glühen 0,0915 Grm. Pt + Cr_2O_3 oder 30,75 %.

0,3673 Grm. lieferten beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0638 Grm. Pt oder 17,37 %.

0,9690 Grm. wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen und die wässrige Lösung der Masse in zwei gleiche Hälften getheilt; die eine gab nach der Neutralisation mit Salpetersäure 0,479 Grm. AgBr, die andere nach wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure 0,200 Grm. $BaSO_4$ oder 42,06 % Br und 14,15 % SO_3.

	Rechnung.	Gefunden.
$Pt + Cr_2O_3$	30,62	30,75
Pt	17,30	17,37
2 Cr	9,12	9,16
$(SO_3)_2$	13,98	14,15
6 Br	41,95	42,06

Roseochrom-Quecksilberchlorid,

$Cr_2, 10\,NH_3, Cl_6, 6\,HgCl_2 + 4\,H_2O$,

wird, wenn eine ziemlich concentrirte Lösung von Roseochromchlorid mit $^1/_5$ normalem Quecksilberchlorid versetzt wird, als ein reichlicher Niederschlag von blass gelbrothen, sehr feinen Krystallnadeln gebildet.

Der Niederschlag wird mit Wasser, in welchem es ein wenig löslich ist, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das lufttrockne Salz ist gelbroth und in Wasser schwer löslich; verdünnte Salzsäure löst es beim Schütteln oder schwachem Erwärmen, wodurch jedoch Zersetzung eintritt, und Roseochlorid und Quecksilberchlorid gebildet werden. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser Lösung nach und nach Chloropurpureochromchlorid.

Bei längerem Stehen scheint sich das Salz zu verändern; die Farbe wird mehr blassroth; jedoch ist diese Aenderung nicht sehr hervortretend, wird aber doch sichtbar, wenn das frisch zubereitete und getrocknete Salz mit dem längere Zeit aufbewahrten verglichen wird, so wie auch eine Analyse des aufbewahrten Salzes ein von dem ursprünglichen verschiedenes Resultat lieferte.

Das Salz enthält 4 Mol. Wasser, welches nicht direct als Gewichtsverlust bestimmt werden kann; die Quecksilber- und die Chrommenge entsprechen aber dieser Annahme, so wie auch Gibbs und Genth[1]) dieselbe Wassermenge für das entsprechende Kobaltsalz angeben.

Die Analyse gab folgende Resultate:

---

[1]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1876, S. 20.

0,7665 Grm. lieferten beim Glühen an der Luft 0,0535 Grm. Cr_2O_3 oder 4,77 % Chrom.

0,6705 Grm., in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit H_2S gefällt, lieferten 0,4265 Grm. HgS oder 54,83 % Hg.

	Rechnung.	Gefunden.
Hg	54,90	54,83
Cr_2	4,77	4,77

Roseochrombromochromat, Cr_2, $10NH_3$, $Br_2(CrO_4)_2$.

Wie früher erwähnt, giebt eine concentrirte Lösung von Roseochrombromid mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von chromsaurem Kali einen rothbraunen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als rectanguläre Prismen erscheint; ist die Lösung des Roseobromids weniger concentrirt, so kann das Salz schöne lange Nadeln bilden; auf diese Weise erscheint der Niederschlag erst nach einigen Minuten. Ist die Lösung verdünnt, so nimmt sie beim Zusatz von chromsaurem Kali nur eine dunkle Farbe an und wird dann beim längeren Stehen zersetzt; Weingeist fällt daraus einen krystallinischen Niederschlag, der aber alkalihaltig ist.

Das Salz wird zuerst mit einer kleinen Menge Wasser und später mit Weingeist gewaschen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Roseochrombromochromat ist in Wasser ein wenig löslich, und die Lösung wird beim Stehen zersetzt. — Wahrscheinlich existirt ein Bromopurpureochromchromat, welches dem von Jörgensen[1]) untersuchten Bromopurpureokobaltchromat analog ist, und dieses Salz ist dann mit dem Roseochrombromochromat isomer; — dass das hier genannte Salz eine Roseoverbindung ist, erhellt daraus, dass die beiden Bromatome in der Kälte von Silbernitrat gefällt werden.

Um zu beweisen, dass beim Zusatz von chromsaurem Kali keine Zersetzung der Base eintritt, dass aber diese auch im vorliegenden Salz $10NH_3$ enthält, versuchte ich, wie bei allen übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen Salzen, die Base als Chloropurpureochromchlorid durch Zu-

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 66.

satz von conc. Salzsäure auszufällen. Um die hierbei eintretende Chlorentwicklung zu vermeiden, die vielleicht den normalen Lauf des Processes verhindern könnte, löste ich das Salz in wässriger schwefliger Säure, wodurch eine fast farblose Lösung gebildet wird, indem die Chromsäure reducirt wird; danach wurde conc. Salzsäure zugesetzt und die Mischung gekocht, wobei reichliches Chloropurpureochlorid ausgeschieden wird, während die obenan stehende Flüssigkeit grün wird, indem das ursprünglich als Chromsäure anwesende Chrom grünes Chromchlorid bildet.

Das Salz wird bei 100° allmählich zersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2965 Grm. lieferten bei vorsichtigem Erhitzen und Glühen 0,1345 Grm. Cr_2O_3 oder 31,07 % Chrom. Die Zersetzung geschieht unter einer schwachen Feuererscheinung.

0,397 Grm., mit Natron zersetzt und das Filtrat mit $AgNO_3$ gefällt, lieferten 0,2237 Grm. AgBr oder 23,95 % Br.

	Rechnung.	Gefunden.
4 Cr	31,31	31,07
2 Br	23,99	23,95

Doppelcyanide von Roseokobalt und Roseochrom mit Eisen, Kobalt und Chrom.

Gibbs und Genth[1]) haben früher das Ferridcyanid und das Kobaltidcyanid von Roseokobalt dargestellt, indem sie eine Lösung von Roseokobaltchlorid oder Chloropurpureokobaltchlorid mit Kaliumferridcyanid versetzten; aus dem Chloropurpureochlorid werden diese Salze erst allmählich gefällt. Wie von Jörgensen nachgewiesen, beruht die letzte Methode darauf, dass das gelöste Chloropurpureochlorid beim Erwärmen oder Stehen Roseosalz bildet.

Die unten beschriebenen Doppeltcyanide sind alle aus reinem Roseochlorid dargestellt worden; die oben genannten, von Gibbs und Genth dargestellten Verbindungen habe ich mit untersucht, theils der Vergleichung wegen, theils um

[1]) Amer. Journ. [2] **23**, 254. 1857.

einige Beobachtungen über ihr chemisches Verhalten daran zu knüpfen.

Sämmtliche Doppelcyanide bilden eine abgeschlossene Reihe mit scharf ausgeprägten Analogien.

1. Roseokobaltferridcyanid,

$$(Co_2, 10\,NH_3), Fe_2\,Cy_{12} + 3\,H_2O,$$

wird, wie von Gibbs und Genth angegeben, gebildet, wenn eine kalt bereitete mittelstarke Lösung von Roseokobaltchlorid mit einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium versetzt wird; ein gelbbrauner, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag fällt sogleich oder beim Rühren nieder, wird mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Im Filtrat kann das Salz sich bisweilen in etwas grossen Krystallen absetzen; diese sind dann von einer ausgezeichneten rothen Farbe. — Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als augitische Prismen, welche am häufigsten unentwickelte oder zerstörte Endflächen besitzen; die grösseren Krystalle zeigen gut entwickelte augitische Formen.

Die allgemeinen Eigenschaften des Salzes habe ich mit den von Gibbs und Genth angegebenen vollständig übereinstimmend gefunden, und will daher nur ein paar Beobachtungen hinzufügen.

Mit mittelstarker Salzsäure erwärmt, wird das Salz gelöst, wobei eine Farbenänderung eintritt; beim Kühlen scheidet sich Chloropurpureochlorid aus, mit einer blauen Substanz vermischt, die leicht abgeschlämmt werden kann.

Das Salz verträgt, ohne Gewichtsverlust bis auf 100° erwärmt zu werden, doch wird die Farbe etwas dunkler; wird die Temperatur bis auf 150° erhöht, so verliert es nicht nur sein Krystallwasser, sondern auch andere seiner Bestandtheile, und zuletzt wird das Gewicht einigermaassen constant. Der Rest hat, wie von Gibbs und Genth angegeben, eine glänzende schwarze Farbe.

Da Gibbs und Genth Eisen und Kobalt zusammen bestimmt haben, habe ich das Eisen von dem Kobalt ge-

trennt und fand, dass 0,295 Grm. Roseochromferridcyanid 0,0616 Grm. Fe_2O_3 oder 14,61 % Eisen lieferten. Rechnung: 14,62 %.

2. Roseochromferridcyanid.

Dieses Salz wird dem vorhergehenden völlig analog dargestellt, indem eine verdünnte Lösung von Roseochromchlorid mit Ferridcyankalium versetzt wird. Beim Umrühren wird ein Niederschlag gebildet, der eine etwas hellere Farbe als das Roseokobaltferridcyanid besitzt; unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als mit dem Kobaltsalz völlig isomorphe augitische Prismen; die Endflächen sind auch hier häufig zerstört.

Wie das Kobaltsalz, so wird auch dieses Salz durch Kochen mit Wasser zersetzt; mittelstarker Salzsäure gegenüber verhält es sich der Kobaltverbindung völlig analog, doch verträgt es kaum, so lange damit gekocht zu werden. Wenn das Erwärmen nach Beginn des Kochens unterbrochen wird, scheidet sich nach kurzem Stehen, bisweilen sofort ein rother Niederschlag von Chloropurpureochromchlorid aus; diese Reaction gelingt am besten, wenn das Ferridcyanid unter schwachem Erwärmen in verdünnter Salzsäure gelöst, danach zum Kochen erhitzt und dann ein gleiches Volum concentrirter Salzsäure hinzugefügt wird. — Das Purpureosalz scheidet sich beim Kühlen aus.

Das Roseochromferridcyanid verträgt, ohne Gewichtsverlust bis auf 100° erwärmt zu werden; wird aber die Temperatur erhöht, so tritt, wie beim Kobaltsalz, eine weitergehende Zersetzung ein, und bei 150° hinterlässt es ein schwarzes, glänzendes Pulver. — Die Wassermenge kann also nicht direct bestimmt werden, sondern die Chrom- und Eisenmengen entsprechen einer mit dem Kobaltsalz analogen Zusammensetzung, so wie auch die Isomorphie mit den folgenden Salzen, in welchen die Wassermenge bestimmt werden kann, und die gleichartige Bildungsweise darthun, dass das Salz 3 Mol. Wasser enthält.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,328 Grm. lieferten beim Glühen 0,136 Grm. $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$ oder 41,47 %.

0,4230 Grm. wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen, und das zurückgebliebene Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. So wurden 0,090 Grm. Fe_2O_3 oder 21,27 % Fe_2O_3 oder 14,89 % Eisen erhalten.

	Rechnung	Gefunden.
$Cr_2O_3 + Fe_2O_3$	41,57	41,47
2 Cr	13,88	13,84 (Differenz)
2 Fe	14,88	14,89

3. Roseokobaltkobaltidcyanid,

$$(Co_2\,10NH_3)\,Co_2\,Cy_{12} + 3\,H_2O,$$

scheidet sich beim Rühren aus, wenn eine verdünnte Lösung von Roseokobaltchlorid mit Kobaltidcyankalium versetzt wird (Gibbs und Genth). Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; derselbe besteht aus schönen rothen, scharf entwickelten, mikroskopischen Prismen, die mit den Ferridcyaniden völlig isomorph sind; nur sind die Endflächen besser entwickelt. Die Fällung scheint hier vollständiger, als bei den vorhergehenden Salzen zu sein, indem die Mutterlauge nur sehr wenig von dem Salz in Lösung behält.

Das Salz verträgt eben so wenig, wie die vorhergehenden, mit Wasser gekocht zu werden.

Beim Kochen mit mittelstarker Salzsäure scheidet sich vollständig reines Chloropurpureokobaltchlorid aus; während des Kochens beobachtet man eine deutliche Farbenänderung der Lösung, indem sie, wenn die Zersetzung eintritt, die rothe Farbe der Purpureosalze annimmt. Die Zersetzung durch Erwärmen mit Wasser geht nicht so schnell wie bei den Ferridcyaniden.

Das trockne Salz ist beim Erwärmen gleichfalls mehr stabil als das Ferridcyanid; bei 100° verliert es nichts an Gewicht; wird die Temperatur bis auf 150° erhöht, so wird die Farbe gelb, und nach einiger Zeit wird das Gewicht constant; der Verlust entspricht genau der Wassermenge des Salzes.

0,262 Grm. verloren bei 150° 0,0183 Grm. oder 6,98 % H_2O. Der Rest lieferte nach dem Glühen 0,111 Grm. Co_6O_7, welches 0,212 Grm. $CoSO_4$ lieferte, 30,79 % Co entsprechend.

	Rechnung.	Gefunden.
Co	30,57	30,79
$3H_2O$	6,99	6,98

4. Roseochromkobaltidcyanid,

$$(Cr_2, 10NH_3)Co_2Cy_{12} + 3H_2O,$$

habe ich der Kobaltverbindung völlig analog dargestellt. Roseochromchlorid wird in conc. Lösung mit Kobaltidcyankalium versetzt; beim Umrühren bildet sich ein chamoisfarbener, krystallinischer Niederschlag; die Fällung ist fast vollständig.

Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als mit den vorhergehenden Doppelcyaniden völlig isomorph; sie sind in Wasser sehr schwer löslich, vertragen nicht, damit längere Zeit zu stehen oder gekocht zu werden.

Nach dem Erwärmen mit starker Salzsäure scheidet sich beim Kühlen Chloropurpureochromchlorid aus. Die Zersetzung beim Kochen mit Wasser geht langsamer als beim Roseochromferridcyanid, und die Wassermenge kann, wie beim vorhergehenden Salz, durch Erhitzen des Salzes bis auf 150° bestimmt werden, ohne dass bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt.

0,359 Grm. verloren bei 130°—150° 0,0255 Grm. oder 7,10 % H_2O. Der Rest hinterliess beim Glühen 0,1505 Grm.[1]), die im Wasserstoff geglüht, wobei die Kobaltoxyde reducirt wurden, und danach wieder der Luft ausgesetzt wurden; man bemerkte dadurch ein Glühen durch die Masse, und das Kobalt wurde wieder oxydirt; auf diese Weise wurden 0,1453 Grm. $Co_6O_7 + Cr_2O_3$ oder 40,47 % erhalten.

	Rechnung.	Gefunden.
$^1/_3\,Co_6O_7 + Cr_2O_3$	40,57	40,47
$3H_2O$	7,12	7,10

[1]) Beim ersten Glühen scheint eine krystallinische Verbindung von Chrom und Kobalt gebildet zu werden, wahrscheinlich dem Chromeisenstein entsprechend; dafür fällt das Gewicht zu hoch aus.

5. Roseokobaltchromidcyanid,
$(Co_2\,10NH_3)\,Cr_2Cy_{12} + 3\,H_2O$.

In einer concentrirten Lösung des Roseokobaltchlorids erzeugt Chromidcyankalium (nach Kaiser's[1]) Methode dargestellt) nach dem Umrühren eine schöne krystallinische Fällung; unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle dieselben augitischen Formen wie die übrigen Doppelcyanide; aus verdünnten Lösungen wird das Salz nur langsam gefällt.

Wenn das zur Fällung angewandte Chromidcyankalium ein wenig alkalisch ist, fügt man dem Roseokobaltchlorid ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Eigenschaften des Salzes sind denen der vorhergehenden Doppelcyanide sehr ähnlich; beim Stehen mit Wasser oder damit erwärmt, wird es zersetzt, während beim Erwärmen mit mittelstarker Salzsäure und darauf folgendem Abkühlen Chloropurpureokobaltchlorid ausgeschieden wird.

Bei 100° verliert das Salz nur unbedeutend an Gewicht; bei 150° tritt eine weitergehende Zersetzung ein, und es hinterbleibt ein gelbes glänzendes Pulver, bei welchem die ursprüngliche Structur noch erkennbar ist.

Die Wassermenge kann also hier nicht direct bestimmt werden; ohne Zweifel ist jedoch das Salz hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem vorhergehenden völlig analog.

0,3632 Grm. lieferten beim Glühen 0,1525 Grm. Oxyde; diese wurden wie beim vorhergehenden Salz behandelt und lieferten 0,1475 Grm. $Co_6O_7 + Cr_2O_3$ oder 40,61 %. Rechnung 40,57 %.

Dieses Salz ist also dem vorhergehenden isomer und isomorph.

6. Roseochromchromidcyanid,
$(Cr_2\,10NH_3)\,Cr_2Cy_{12} + 3\,H_2O$.

Wird eine conc. Lösung des Roseochlorids mit einer ebenfalls conc. Lösung des Chromidcyankaliums versetzt, so

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 163.

bildet sich das fragliche Salz beim Umrühren als ein krystallinischer, chamoisfarbener Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope als augitische, mit den vorhergehenden Salzen isomorphe Krystalle erscheint; nur sind die Prismen häufig etwas kürzer. Man wäscht mit Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz ist in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich; wird es damit erwärmt, so tritt Zersetzung ein; ein hellgrüner, gallertartiger Niederschlag wird ausgeschieden, während man gleichzeitig den Geruch von Cyanwasserstoff bemerkt. Das trockne Salz verliert nur unbedeutend an Gewicht bei 100°; beim Erhöhen der Temperatur wird die Lösung dunkler und zuletzt roth; starke Salzsäure bewirkt danach beim Kochen eine Ausscheidung von Chloropurpureochromchlorid.

0,468 Grm. lieferten beim Glühen 0,193 Grm. Cr_2O_3 oder 41,23 %. Rechnung 40,92 %.

Vergleicht man die im Vorhergehenden erwähnten Doppelcyanide, so geht hervor, dass diese beinahe alle Eigenschaften gemein haben; Darstellungsweise und Eigenschaften sind dieselben; nur scheinen die Kobaltcyanide beim Erwärmen beständiger als die übrigen zu sein.

Die zwei Glieder Roseokobaltchromidcyanid und Roseochromkobaltidcyanid bieten ein schönes Beispiel gleichzeitiger Isomerie und Isomorphie dar. Die ganze Reihe ist für die Roseoverbindungen des Kobalts und des Chroms sehr charakteristisch. — Aus der ganzen Untersuchung geht hervor, dass die Roseochromverbindungen den von Gibbs und Genth untersuchten Roseokobaltverbindungen auffallend analog sind; das Bromid und das Jodid des Roseokobalts sind noch nicht untersucht worden; wahrscheinlich sind aber auch hier diese Verbindungen stabiler, als das Chlorid.

Im Allgemeinen sind jedoch die Roseochromverbindungen weniger beständig, als die entsprechenden Kobaltverbindungen, die Doppelcyanide ausgenommen, da ich bei diesen keinen Unterschied der Beständigkeit bemerkt habe.

Die immer mehr hervortretenden Analogien zwischen Kobalt und Chrom in ihren Ammoniakverbindungen machen es wahrscheinlich, dass auch Xanthochromverbindungen existiren, und ich habe versucht, solche darzustellen.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Roseochromsulfat, die während des Einleitens immer ammoniakalisch gehalten und durch Eis abgekühlt wird, ist es mir gelungen, ein gelbes Salz darzustellen, welches mehrere Reactionen mit dem Xanthokobaltnitrat gemein hat und wahrscheinlich Xanthochromnitrat ist. Später habe ich andere Methoden gefunden und bin jetzt mit der Untersuchung der gebildeten Salze beschäftigt.

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Dr. S. M. Jörgensen meinen herzlichsten Dank aus für das Interesse, welches er meiner Arbeit gewidmet hat, und für die nützlichen Winke, welche er, mit seiner vorzüglichen Kenntniss dieser Art von Verbindungen, während deren Ausführung mir gegeben hat.

Kopenhagen, polytechnische Lehranstalt, Mai 1880.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids.

Wie bekannt, hat Jörgensen[1]) das Chloropurpureochromchlorid dargestellt, indem er Chromchlorür, aus Chromchlorid durch Reduction mit Wasserstoff erhalten, in

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 105. Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.

einer ammoniakalischen Salmiaklösung löst und nach Oxydation der ammoniakalischen Flüssigkeit diese mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure kocht.

Diese Methode giebt sehr gute Resultate, und wenn ich gesucht habe, sie zu modificiren, geschah dies nur, weil das violette Chromchlorid ein kostbares Material ist, und weil die Reduction einen ziemlich complicirten Apparat fordert, wegen der sorgfältigen Reinigung, welcher der Wasserstoff unterworfen sein muss.

Ich benutzte dann den bekannten Umstand, dass eine salzsaure Lösung von Chromchlorid durch Zink zu Chromchlorür, wenn auch nicht vollständig, so doch zum Theil reducirt wird, und bemühte mich, eine Methode zu finden, nach welcher die Reduction so vollständig wie möglich erfolgen konnte; zugleich kommt es darauf an, die Reduction in einem Apparate vorzunehmen, welcher so eingerichtet ist, dass die gebildete salzsaure Chromchlorürlösung in die ammoniakalische Salmiaklösung ohne Zutritt der Luft gebracht werden kann.

Beides wurde folgendermaassen erreicht, und die folgenden Verhältnisse zeigten sich als die zweckmässigsten.

Kaliumbichromat wird mit Weingeist und höchst concentrirter reiner Salzsäure versetzt, wobei Reduction eintritt; ein Theil des bei der Reduction gebildeten Chlorkaliums, welches später lästig werden kann, wird durch die starke Salzsäure ausgeschieden.

Die entstandene Lösung von Chromchlorid darf eine solche Concentration haben, dass sie auf je 12 Grm. Kaliumbichromat ca. 50 Ccm. einnimmt.

Es ist nicht nöthig, die bei der Reduction gebildeten aldehydartigen Producte zu entfernen, da sie später die Reduction des Chromchlorids begünstigen.

Ein Cylinderglas, ca. 20 Cm. hoch, 6—8 Cm. weit, wird mit dreifach durchbohrtem Korke versehen; in der einen Durchbohrung wird ein 100 Ccm. fassender Scheidetrichter mit langem Ablaufrohr angebracht, in der anderen ein galgenförmiges Rohr, dessen einer Schenkel bis an den Boden des Glases reicht; der andere ist von derselben Länge; in

die dritte Durchbohrung wird ein gewöhnliches Ableitungsrohr eingeführt. In das Gefäss bringt man 5—6 cylindrische Zinkstangen, welche von Merck in Darmstadt bezogen wurden.

50 Ccm. der Chromlösung, welche vorher bis auf ca. 60° erwärmt werden muss, werden in den Scheidetrichter gebracht und mit 10 Ccm. höchst concentrirter reiner Salzsäure versetzt. Der Hahn wird geöffnet und alles einfliessen gelassen; nachdem der Hahn wieder geschlossen ist, giesst man mittelstarke Salzsäure in den Scheidetrichter. Es tritt jetzt eine lebendige Wasserstoffentwicklung ein, die dabei unterhalten wird, dass man zuweilen ein wenig Salzsäure vom Scheidetrichter ablaufen lässt; nach 5—7 Minuten ist die Chromlösung so weit wie möglich reducirt und hat eine blaue Farbe, wie die des Kupfervitriols angenommen.

Nach Verlauf dieser Zeit wird der freie Schenkel des galgenförmigen Rohres mit der Oeffnung unter die Oberfläche einer Lösung getaucht, die für je 50 Grm. in Arbeit genommenes Kaliumbichromat 600 Grm. Salmiak mit 1 Liter Ammoniakwasser vom spec. Gew. 0,90, vermischt enthält. Durch Verschliessen der Ausströmungsöffnung treibt man die Lösung des Chromchlorürs in die ammoniakalische Salmiaklösung, welche bewegt werden muss, ohne Zutritt der Luft über.

Man giesst jetzt wieder Chromchloridlösung in den Scheidetrichter und arbeitet wie früher; nur muss die ammoniakalische Salmiaklösung jedesmal abgekühlt werden, da sie sich bei der Neutralisation mit der salzsauren Chromlösung erwärmt.

Es ist sehr wichtig, dass die Wasserstoffentwicklung heftig ist, und da man, um dies zu erreichen, eine ziemlich grosse Menge Salzsäure anwenden muss, so braucht man folglich reichliches Ammoniak; bisweilen ist es deshalb nöthig, etwas mehr Ammoniak, als oben angegeben, zu brauchen, da ein grosser Ueberschuss auch deswegen nöthig ist, weil das Zinkoxydhydrat sich sonst niederschlägt und das Chrom mit sich niederreisst; gewöhnlich füge ich dafür jedesmal, wenn die Chromlösung in das Ammoniak übergetrieben

ist, ein wenig Ammoniak hinzu, so dass dieses immer im Ueberschuss vorhanden ist.

Die grosse Menge Salmiak ist nöthig, weil die Erfahrung mir gelehrt hat, dass man dabei eine grössere Ausbeute von Chloropurpureochromchlorid erhält, während bei Anwendung von weniger Salmiak mehr Octaminsalz, $Cr_2\,8\,NH_3\,Cl_6 + 2\,H_2O$, gebildet wird, ohne dass ich dieses gewinnen kann, da die Methode dabei ihre Einfachheit verlieren würde.

Die blaue ammoniakalische Lösung wird jetzt beim Durchsaugen von Luft oxydirt und dann mit $2^1/_2$ Vol. conc. roher Salzsäure gekocht, wobei sich das Chloropurpureochromchlorid ausscheidet; nach dem Abkühlen (nach ca. $^1/_2$ Stunde) wird die Flüssigkeit vom Bodensatz decantirt; aus der Mutterlauge setzt sich im Laufe von 24 Stunden mehr Salz, mit Salmiak vermischt, ab; durch schwache warme Salzsäure kann man das Salz vom Salmiak trennen, indem dieser sich löst, während das Purpureosalz zum Theil ungelöst zurückbleibt.

Die Mutterlauge von dem Salmiak setzt später ein wenig Luteochromchlorid, $Cr_2\,12\,NH_3\,Cl_6$, in kleinen, gelben Krystallen ab.

Das so gewonnene Chloropurpureochromchlorid, welches Salmiak enthält, wird mit verdünnter Salzsäure salmiakfrei, dann mit Weingeist gewaschen und getrocknet.

Später wird es, wie von Jörgensen angegeben, gereinigt durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und Filtriren der Lösung in conc. reine Salzsäure.

Bei Anwendung von überschüssigem Salmiak und Ammoniak habe ich $9^1/_2$ Grm. Chloropurpureochromchlorid aus 10 Grm. Kaliumbichromat erhalten. Da das Product indessen dabei theurer wird, als wenn man weniger Salmiak und Ammoniak anwendet, so ziehe ich es vor, nach den oben genannten Angaben zu arbeiten, und habe dabei aus 40—50 Grm. Kaliumbichromat ca. 35 Grm. Chloropurpureochromchlorid erhalten.

Da also das Kaliumbichromat dieselbe Quantität Purpureosalz, wie das violette Chromchlorid, liefert und zugleich

wohlfeiler ist, und da der Apparat sehr einfach ist, so kann man jetzt das Chloropurpureochromchlorid in beliebigen Mengen und mit geringem Aufwand darstellen.

Kopenhagen, polytechn. Lehranstalt, September 1880.

Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen;

von

G. Doyer van Cleeff.

Die bekannte Erscheinung, dass die violetten Lösungen der Chromoxydsalze beim Erwärmen ihre violette Farbe verlieren und grün werden, und dass die grüne Farbe der abgekühlten Lösungen allmählich wieder in eine violette Farbe übergeht, hat man auf verschiedene Weise zu erklären gesucht.

Fischer[1]) und Jacquelain[2]) schrieben die Farbenveränderung der Lösung von Chromkalialaun der Trennung des Doppelsalzes in andere Salze zu. H. Rose[3]), Hertwig[4]), Berzelius[5]), Frémy[6]) u. A. glaubten, die Farbenveränderung hätte ihren Grund in dem Vorhandensein mehrerer allotropischer Zustände des Chromoxyds. Schrötter[7]) meinte, die Farbenveränderung würde hervorgebracht durch Austritt des Krystallwassers; Löwel[8]) endlich fand wie Schrötter, dass das trockne grüne Salz eine geringere Quantität Constitutionswasser enthielt als die violetten Krystalle, nahm jedoch auch eine Modification in der Molecular-Constitution des Chromoxyds an. — Keine der genannten Hypothesen hat die Sache aufgeklärt. Die erst-

---

[1]) Kastner's Archiv **14**, 164.
[2]) Compt. rend. **24**, 489.
[3]) Pogg. Ann. **45**, 183.
[4]) Das. **56**, 95.
[5]) Das. **61**, 1.
[6]) Compt. rend. **47**, 883.
[7]) Pogg. Ann. **58**, 513.
[8]) Ann. chim. phys. [3] **15**, 47; **44**, 313.

genannte könnte nur in dem Falle berechtigt sein, wenn die Farbenveränderung nur bei Doppelsalzen des Chromoxyds, nicht bei einfachen Chromoxydsalzen hervortrat. — Wäre Frémy's Ansicht richtig, dass das Vorkommen mehrerer allotropischer Modificationen des Chromoxyds die Ursache von der Farbenveränderung der sie enthaltenden Salze sei, so könnte man die Frage stellen, worin der Unterschied zwischen jenen Modificationen des Chromoxyds besteht. Frémy unterscheidet „Metachromoxyd", welches durch Fällung mit Ammoniak in einer violetten Chromoxydsalzlösung entsteht und auflöslich ist in Essigsäure, in Ammoniak und verdünnter Kalilauge, und „Chromoxyd", welches sich in diesen drei Reagentien nicht auflöst und auf verschiedenem Wege aus Metachromoxyd erhalten werden kann (z. B. bei längerer Berührung mit kaltem Wasser). Er setzt nun voraus, dies „Chromoxyd" sei in den grünen Chromoxydsalzen enthalten und findet demgemäss, dass durch Fällung mit Ammoniak aus dem grünen Salze ein Oxyd erhalten wird, welches unlöslich ist in verdünnter Kalilauge und in Ammoniakflüssigkeit. Wenn man aber in Betracht zieht, dass Etard[1]) die Löslichkeit des auf genannte Weise aus grünen Chromoxydsalzlösungen gefällten Chromoxyds in Essigsäure constatirte, dass Commaille[2]) fand, das Chromhydroxyd aus einer grünen Lösung von Chromalaun sei löslich in einem Ueberschuss von Ammoniak, dagegen unlöslich, wenn man es aus einer grünen Lösung von Chromchlorid fällt, so ist es klar, dass Frémy's Hypothese zur Erklärung nicht genügt. Auch der Umstand, dass Lefort[3]) mehrere Hydrate des Chromoxyds fand, beeinträchtigt den Werth von Frémy's Ansicht.

Der Hypothese einer Veränderung in der Lage der Moleküle gegenüber vertheidigt Schrötter die Ansicht, dass die Farbenveränderung durch Austritt des Krystallwassers verursacht wird. Violettes Chromsulfat, durch Alkohol

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. [4] **22**, 258.
[2]) Das. [4] **11**, 360.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 106.

bei 35° aus seiner Lösung gefällt, enthält nach Schrötter 15 Moleküle Krystallwasser; grünes Chromsulfat, durch Trocknen des violetten Salzes bei 100° erhalten, dagegen 5 Moleküle. Ohne Weiteres darf jedoch hieraus nicht geschlossen werden, dass der Wasserverlust die Ursache der Farbenveränderung ist. Die Beobachtung Schrötter's, dass eine nicht zu concentrirte Lösung von Chromkalialaun von oben nach unten eine grüne Farbe erhielt durch die wasserentziehende Wirkung absoluten Alkohols, welcher in der Art auf die Salzlösung gegossen war, dass die Flüssigkeiten sich sehr wenig zusammen mischten, wurde von mir nicht bestätigt gefunden. Ich fand, dass die violette Flüssigkeit nach drei Monaten noch nicht grün geworden war. Dagegen beobachtete ich, wie Otto[1]), dass durch Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure eine violette Chromkalialaunlösung sich nicht grün färbte, falls die Farbenveränderung, welche durch die Temperaturerhöhung hervorgebracht wird, durch geeignete Abkühlung verhindert wurde.[2])

Grösseren Werth als die drei erwähnten Hypothesen hat der Satz, dass die Farbenveränderung die Folge einer Trennung des neutralen Chromoxydsalzes in saure und basische Verbindungen ist. Krüger[3]) hat diesen Satz zuerst ausgesprochen (1844) und stützte sich auf die Beobachtung, dass absoluter Alkohol aus einer grünen Chromoxydsalzlösung ein basisches Salz fällte, während die höher stehende Flüssigkeitsschicht farblos war und sauer reagirte, also freie Schwefelsäure enthielt. Krüger's Ansicht ist lange unbeachtet geblieben. Im Jahre 1855 kritisirte Löwel die verschiedenen Hypothesen, Krüger's Hypothese wird jedoch

---

[1]) Graham-Otto's ausführl. Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., II. Bd., III. Abth. S. 137.

[2]) Die Mittheilung Etard's (Compt. rend. 84, 1089), dass gepulvertes Chromsulfat eine grüne Farbe erhielt, in Folge des Zusatzes von concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure, ist mit der Beobachtung von Otto und mir in Widerspruch. Vielleicht hat Etard nicht genügend auf die eintretende Temperaturerhöhung geachtet.

[3]) Pogg. Ann. 61, 218.

von ihm nicht genannt.[1]) Im Jahre 1863 hat Siewert sie einer näheren Prüfung unterworfen.[2])

Wiewohl es Siewert niemals gelang, eine farblose Flüssigkeit zu erhalten, fand er doch Krüger's Angaben wesentlich bestätigt. Aus grünen Chromkalialaunlösungen fällt absoluter Alkohol eine syrupartige, grüne Substanz, welche die Zusammensetzung einer Mischung von Kaliumsulfat mit basischem Chromsulfat hatte. Auch Aether fällt aus einer grünen Chromsulfatlösung ein basisches Chromsulfat.

Ich wiederholte Siewert's Versuche und erhielt bestätigende Resultate.

20 Ccm. absoluter Alkohol fällten aus 10 Ccm. einer grünen Chromkalialaunlösung, welche 1,7094 Grm. Salz enthielt und während einer Stunde gekocht worden war, einen ölartigen Körper. Bei der Analyse dieses Körpers erhielt ich folgende Resultate.

Gewicht des Niederschlages: 0,7572 Grm. Darin waren enthalten:

Cr_2O_3:	0,2018 Grm.	. . 5	Molek.
K_2O:	0,1481 „	. . 5,96	„
SO_3:	0,4073 „	. . 19,23	„

Aehnliche Versuche, wobei nur die Concentration der Lösung sich änderte, gaben die Resultate:

I.	Cr_2O_3:	0,2605 Grm.	. . 5	Molek.
	K_2O:	0,1856 „	. . 5,79	„
	SO_3:	0,5716 „	. . 20,90	„
II.	Cr_2O_3:	0,1919 Grm.	. . 5	Molek.
	K_2O:	0,1269 „	. . 5,38	„
	SO_3:	0,4167 „	. . 20,77	„
III.	Cr_2O_3:	0,1734 Grm.	. . 5	Molek.
	K_2O:	0,1366 „	. . 6,32	„
	SO_3:	0,3418 „	. . 18,85	„

Die Zusammensetzung des ölartigen Niederschlages war also, wie auch Siewert gefunden hatte, keineswegs constant.

Wiewohl aus diesen Versuchen die Wahrscheinlichkeit

---

[1]) Woher es kommt, dass man, wie öfters geschieht (z. B. H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chem., II, S. 564) Löwel diese Hypothese zuschreibt, ist mir unerklärlich.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 86.

hervorgeht, dass in den Chromoxydsalzlösungen beim Erhitzen eine Trennung des neutralen Salzes in saure und basische Verbindungen stattfindet, so ist dieses durchaus nicht bewiesen, weil von vorn herein die Möglichkeit nicht geleugnet werden darf, dass der absolute Alkohol eine solche Trennung hervorrufen kann.

In viel geringerem Grade kommt eine Entscheidung den Versuchen von Tichborne[1]) zu. Dieser erhitzte Lösungen von Chromsulfat und Chromkalialaun in zugeschmolzenen gläsernen Röhren auf 177° und beobachtete die Entstehung eines Niederschlages. Mit welchem Recht Tichborne diese Niederschläge basische Niederschläge nennt, geht aus seinen Mittheilungen nicht hervor, weil er nicht angiebt, ob er Analysen gemacht hat.

Mein hochverehrter Lehrer, Prof. Dr. Dibbits, hat mich veranlasst, die Richtigkeit der Krüger'schen Hypothese auf einem anderen Wege zu untersuchen, und zwar durch Dialyse der violetten und der grünen Chromoxydsalzlösungen.

Die Resultate meiner Untersuchung seien in Kurzem mitgetheilt. Jedes Mal unterwarf ich eine grüne und eine violette Lösung von derselben Concentration der Dialyse. Die grüne Lösung wurde durch Kochen der violetten Lösung erhalten und auf die nämliche Temperatur der letzten Lösung abgekühlt, bevor die Dialyse geschah. Die Dialysatoren hatten genau dieselbe Form und waren stets in unmittelbarer Nähe von einander aufgestellt; die Dialyse fand für beide Lösungen während derselben Zeit statt.

a) Dialyse von Chromkalialaun.

Die benutzten Krystalle enthielten:

		Berechnet.
Cr_2O_3:	15,38 %	15,31 %
SO_3:	32,35 „	32,03 „
K_2O:	9,55 „	9,41 „

I. Die violette und die grüne Lösung enthielten jede für sich 10 Grm. Salz in 100 Ccm. Die Dialyse fand während 24 Stunden bei 12°—17° statt.

[1]) Chem. News **24**, 209.

Die Analyse der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der Dialysatoren ergab folgende Resultate:

die innere grüne Flüssigk. enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,62 Mol. SO_3;
die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,38 „ „
die innere violette „ „ „ 1 „ „ 2,93 „ „
die äussere violette „ „ „ 1 „ „ 2,91 „ „

Mehrere Versuche wurden auf dieselbe Weise ausgeführt, jedoch nicht jedesmal alle vier Flüssigkeiten analysirt.

II. Die äussere viol. Lösg. enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 3,03 Mol. SO_3;
die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,24 „ „
III. Die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,42 „ „
IV. Die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,17 „ „
V. Die innere grüne „ „ „ 1 „ „ 2,85 „ „

b) Dialyse von Chromammoniakalaun.

Die Reinheit des angewendeten Salzes wurde bestätigt durch die folgenden Resultate einer Analyse:

		Berechnet.
Cr_2O_3:	16,07 %	15,98 %
SO_3:	33,70 „	33,44 „
$(NH_4)_2O$:	5,60 „	5,43 „

Die Dialyse geschah auf die beim Chromkalialaun erwähnte Weise. Ich erhielt die folgenden Resultate:

Die innere grüne Lösung enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,73 Mol. SO_3;
die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,24 „ „
die innere violette „ „ „ 1 „ „ 3,00 „ „
die äussere violette „ „ „ 1 „ „ 3,06 „ „

c) Dialyse von Chromsulfat.

Einer Lösung von fabrikmässigem basischen Chromsulfat wurde die erforderliche Menge Schwefelsäure hinzugefügt. Nach längerem Stehen hatten sich aus dieser Lösung Krystalle abgesetzt, worin 2,96 Mol. SO_3 einem Moleküle Cr_2O_3 entsprachen.

Die Analyse der dialysirten Lösungen gab die folgenden Resultate:

die innere grüne Lösung enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,75 Mol. SO_3;
die äussere grüne „ „ „ 1 „ „ 3,24 „ „
die innere violette „ „ „ 1 „ „ 2,97 „ „
die äussere viol. „ „ „ 1 „ „ 2,91 „ „

Aus diesen Zahlen leuchtet deutlich hervor, dass die äussere und die innere violette Lösung die Zusammensetzung des neutralen Chromsulfats hatten, während in der äusseren

grünen Lösung ein Ueberschuss von Schwefelsäure, in der inneren grünen Lösung dagegen ein Ueberschuss von Chromoxyd vorkommt. Krüger's Ansicht, dass die violetten Lösungen der Chromoxydsalze beim Erhitzen eine Trennung in freie Säure und basisches Salz erfahren, wird durch die Dialyse der betreffenden Lösungen bestätigt, obschon daraus nicht mit Gewissheit hervorgeht, dass freie Säure vorkommt. Wahrscheinlicher scheint die Trennung des neutralen Salzes in saures und basisches Salz, wie Siewert schon angegeben hat.

Das saure Salz diffundirt schneller als das basische Salz, daher der Unterschied in der Zusammensetzung der inneren und äusseren grünen Flüssigkeiten. Diese Voraussetzung stimmt überein mit der Existenz eines löslichen colloïden Chromhydroxyds, welches Graham[1]) bei der Dialyse einer Lösung von Chromhydroxyd in Chromchlorid erhielt. Auch findet sie eine Bestätigung in den beiden folgenden Umständen.

1. Die Menge des dialysirten Salzes war in den grünen Lösungen immer grösser, als in den violetten Lösungen. Z. B. für die Dialyse des Chromsulfates dienten zwei Lösungen, welche 4 Grm. des Salzes enthielten. In der äusseren violetten Lösung wurden 0,2845 Grm. Cr_2O_3, in der äusseren grünen Lösung 0,3475 Grm. Cr_2O_3 gefunden.

2. Aus der Lösung, aus welcher ich das neutrale Chromsulfat erhielt (siehe oben), hatte sich bei kürzerem Stehen ein Salz abgesetzt, worin 3,40 Moleküle SO_3 einem Moleküle Cr_2O_3 entsprachen. Dieses Salz, eine Mischung von neutralem und saurem Salze, wurde ebenfalls der Dialyse unterworfen.

Die innere grüne	Flüssigk.	enthielt	auf	1	Mol.	Cr_2O_3:	2,95	Mol. SO_3;
die äussere grüne	„	„	„	1	„	„	3,91	„ „
die innere violette	„	„	„	1	„	„	3,28	„ „
die äussere violette	„	„	„	1	„	„	3,69	„ „

Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden violetten Lösungen rührt daher, dass das saure Salz schneller

[1]) Phil. Trans. **151**, 183.

diffundirt, als das neutrale Salz. Demzufolge ist der Ueberschuss von Schwefelsäure in der äusseren violetten Lösung grösser, in der inneren violetten Lösung kleiner, als im ursprünglichen Salze (1 Mol. Cr_2O_3 auf 3,40 Mol. SO_3).

Beim Erhitzen findet also eine Dissociation des neutralen Chromsulfates statt, während beim längeren Stehen der grünen Lösung die sauren und die basischen Verbindungen sich wieder zu einem neutralen Salze vereinigen. Zusatz von freier Schwefelsäure befördert die Vereinigung der dissociirten Verbindungen. Wenn ich zu einer grünen Lösung freie Schwefelsäure fügte, beobachtete ich, dass die Farbe dieser Lösung sich der violetten Farbe schneller näherte, als die Farbe einer grünen Lösung ohne Hinzufügen von Schwefelsäure.

Nicht nur bei Temperaturerhöhung, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur trennt sich das neutrale Chromsulfat in saure und basische Verbindungen, wiewohl in viel geringerem Grade. Siewert beobachtete, dass absoluter Alkohol aus einer violetten Lösung von Chromkalialaun weniger Salz fällte, wenn die Lösung einige Tage gestanden hatte, als aus einer frisch bereiteten Lösung. Lecocq de Boisbaudran[1]) theilt mit, dass eine frisch bereitete violette Lösung ihre violette Farbe nicht vollkommen behalte, dass eine grüne Lösung nie vollkommen violett werde, und dass das Volum der violetten Lösung allmählich zunehme, während die grüne Lösung bei längerem Stehen eine Volumverringerung zeigt. Die Volumverringerung war stets beträchtlicher als die Volumzunahme. Th. Erhard[2]), welcher sich mit der Untersuchung der Absorptionsspectra beschäftigte, findet ebenfalls, dass selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch sehr allmählige Aenderung der Farbe stattfindet.

---

[1]) Compt. rend. **79**, 1491; **80**, 764.

[2]) „Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen“ (1875). Ueber den Unterschied zwischen den Absorptionsspectren der violetten und grünen Lösungen der Chromoxydsalze siehe auch H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, 1877, S. 245.

Die Angaben dieser Chemiker fanden eine Bestätigung im Verhalten der betreffenden Lösungen bei der Dialyse.

I. Die Lösung von 10 Grm. Chromammoniakalaun in 100 Ccm. wurde vier Wochen, nachdem das Salz ohne Erwärmung gelöst war, der Dialyse unterworfen.

Die innere Flüssigkeit enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,87 Mol. SO_3;
die äussere „ „ „ 1 „ „ 3,10 „ „

Aus der Vergleichung dieser Resultate mit denjenigen der Dialyse der frisch bereiteten violetten und der grünen Lösung von Chromammoniakalaun (siehe oben) erhellt mit Deutlichkeit, dass das neutrale Chromsulfat in der violetten Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur allmählich eine Dissociation erleidet.

II. 50 Ccm., welche 4 Grm. Chromsulfat enthielten, wurden sogleich, nachdem das Salz gelöst war, dialysirt.

Die innere Flüssigkeit enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,96 Mol. SO_3;
die äussere „ „ „ 1 „ „ 2,95 „ „

50 Ccm., welche 4 Grm. Chromsulfat enthielten, wurden sechs Wochen, nachdem das Salz gelöst war, dialysirt.

Die innere Flüssigkeit enthielt auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,96 Mol. SO_3;
die äussere „ „ „ 1 „ „ 3,05 „ „

Wiewohl der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden letzten Flüssigkeiten so gering ist, dass man geneigt sein könnte, ihn den Versuchsfehlern zuzuschreiben, so scheint der letzte Versuch mir dennoch nicht ganz ohne Werth. Es musste doch ganz zufällig sein, dass die beiden Versuchsfehler einen Unterschied verursachten in dem Sinne, wie sie die Theorie erfordert, und dass trotzdem die gesammte Flüssigkeit genau die Zusammensetzung des neutralen Chromsulfates besitzen sollte. (Auf 1 Mol. Cr_2O_3: 2,995 Mol. SO_3.)

Die Dialyse der Lösungen hat also auf's Ueberzeugendste ergeben, dass das neutrale Chromsulfat beim Erhitzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in saure und basische Verbindungen dissociirt.[1]) In der folgenden Mit-

[1]) Wie bekannt, hat Wiedemann (Pogg. Ann. N. F. 5, 45) aus dem Magnetismus einer Lösung von Eisenoxydammoniakalaun und von anderen Eisenoxydsalzen abgeleitet, dass die neutralen Salze in

theilung theile ich die Resultate meiner Versuche über den Wasserverlust der Chromoxydsalze mit.

Die Voraussetzung lag jetzt nahe, dass die Neigung des neutralen Salzes in violetter Lösung, sich in saure und basische Verbindungen zu zerlegen, durch die Anwesenheit irgend eines basischen Körpers verstärkt werden könnte, wie Siewert schon mittheilt, dass eine violette Lösung von Chromsulfat eine grüne Farbe erhielt bei Digestion mit Chromhydroxyd in der Kälte. Commaille hatte beobachtet, dass violette Lösungen von Chromtartrat, Chromcitrat und Chrombenzoat grün werden durch Hinzufügen von Aetzkali oder Ammoniakflüssigkeit, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Die Resultate meiner Versuche in dieser Hinsicht stimmen mit der Krüger'schen Hypothese genau überein.

Violette Lösungen von Chromsulfat, Chromkalialaun, Chromnitrat und Chromchlorid und die kirschrothe Lösung des Chromoxalates wurden grün gefärbt durch Hinzufügen einiger Tropfen der Lösungen von:

Kaliumhydroxyd,
Natriumhydroxyd,
Ammoniak,
Kaliumcarbonat,
Kaliumhydrocarbonat,
Natriumcarbonat,
Natriumhydrocarbonat,
Ammoniumcarbonat.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die grüne Farbe der Lösung von Chromoxalat nicht hellgrün, sondern röthlichgrün war.

Die violette Farbe einer Lösung von Chromsulfat und von Chromkalialaun verwandelte sich in grün, wenn

---

der Lösung zersetzt werden. Demgemäss fand ich bei der Dialyse einer Lösung von 10 Grm. Eisenoxydammoniakalaun, welche auf der oben erwähnten Weise geschah:

in der inneren Flüssigkeit auf 1 Mol. Fe_2O_3: 2,89 Mol. SO_3;
in der äusseren „ „ 1 „ „ 3,49 „ „

ich der Lösung einige Tropfen einer Lösung von Calciumhydroxyd zufügte, wenn ich sie schüttelte mit Magnesiumoxyd oder Chromhydroxyd, und wenn ich sie während einiger Tage mit Eisen- oder Aluminiumhydroxyd in Berührung liess. Die nämliche Umwandlung erlitt eine violette Lösung von Chromchlorid beim Schütteln mit Chromhydroxyd, Bariumhydroxyd und Bariumcarbonat.

Die grüne Farbe, welche durch irgend eins der genannten Reagentien hervorgerufen war, verschwand durch Hinzufügen eines oder einiger Tropfen einer Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure). Die ursprüngliche violette Farbe trat dann wieder hervor, unmittelbar wenn die Berührung mit dem basischen Körper nur kurze Zeit gedauert hatte, nach längerer Zeit aber, wenn die Berührung lange gedauert hatte. So fand ich z. B., dass die violette Farbe einer Lösung von Chromsulfat, welche 4 Tage mit Chromhydroxyd in der Kälte digerirt war, wieder hervortrat einige Stunden nachdem ich verdünnte Schwefelsäure zugefügt hatte, während dieselbe Lösung, wenn die Digestion 5 Tage gedauert hatte, 48 Stunden nach Hinzufügen der Schwefelsäure noch grün war.

Aus den Resultaten der mitgetheilten Versuche glaube ich mit Gewissheit ableiten zu dürfen, dass die neutralen Chromoxydsalze, welche sich mit violetter Farbe lösen, in Auflösung eine allmählige Zersetzung erfahren, und: dass die Farbenveränderung der Chromoxydsalze beim Erhitzen einer ähnlichen Zersetzung, welche dann in höherem Grade auftritt, zuzuschreiben ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schlusse Hrn. Prof. Dibbits meinen besten Dank für die Unterstützung, welche er mir auf mancherlei Art und in freundlicher Weise geleistet hat, auszusprechen.

Zaandam, September 1880.

Ueber den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze;

von

G. Doyer van Cleeff.

Schrötter's[1]) Hypothese, dass die Farbenveränderung der Chromoxydsalze bei Temperaturerhöhung durch Verlust eines Theiles des Krystallwassers hervorgebracht werde, war auf seine Beobachtung gegründet, dass violettes Chromsulfat, durch Alkohol aus seiner Lösung gefällt und bei 35° getrocknet, 15 Moleküle Krystallwasser enthielt[2]), während das Salz 10 Mol. verlor und eine grüne Farbe annahm, wenn es bei 100° getrocknet wurde; die übrigen 5 Mol. Krystall-

---

[1]) Pogg. Ann. **53**, 513.

[2]) Der Wassergehalt des Chromsulfates wurde von Schrötter nicht genau bestimmt. Analysen desselben Salzes, welches nicht mittelst Alkohol gefällt war, deuteten auf einen Wassergehalt von 16 Molekülen. Siewert (Ann. Chem. Pharm. **126**, 86) fand, dass Alkohol aus der violetten Chromsulfatlösung das Salz mit 18 Mol. Krystallwasser fällte, dass aber bei geringer Temperaturerhöhung ein Theil des Krystallwassers austrat. Etard (Compt. rend. **84**, 1089) fand ebenfalls, dass neutrales Chromsulfat 18 Mol. Krystallwasser enthielt. In dieser Hinsicht stimmen meine Resultate genau mit denen Siewert's und Etard's überein.

Die Krystalle hatten sich nach längerem Stehen abgesetzt aus einer Lösung von fabrikmässigem basischen Chromsulfat, welcher ich die erforderliche Menge Schwefelsäure zugefügt hatte.

I. Auf 0,6372 Grm. fand ich:

Cr_2O_3:	21,44 pCt.
SO_3:	33,24 „
H_2O (aus dem Verlust):	45,32 „

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung in Molekülen:

Cr_2O_3:	1
SO_3:	2,97
H_2O:	17,98

Mehrere Versuche, wobei das Chromoxyd entweder durch Fällen mit Ammoniak aus der kochenden Lösung und Glühen des gefällten Chromhydroxyds, oder durch Glühen des Chromsulfats bestimmt wurde, gaben:

wasser konnten nur entfernt werden bei einer Temperatur, welche höher war, als der Siedepunkt des Leinöls.

Das grüne Chromsulfat wäre nach dieser Anschauung ein Salz mit einem bestimmten Wassergehalt. Dem entsprechend theilt Schrötter mit, der Chromammoniakalaun verliere 12 Mol. Krystallwasser beim Trocknen an der Luft, nochmals 6 Mol. beim Grünwerden, während dem grünen Chromammoniakalaun die letzten 6 Moleküle so fest anhafteten, dass sie nur beim Erhitzen bis 300° ausgetrieben wurden.

Der Wasserverlust des Chromsulfates wurde in der Art, wie es Schrötter mittheilt, von Etard[1]) bestätigt. Dieser fand, dass die letzten 6 Mol. Krystallwasser nur beim Erhitzen bis Rothgluth sich von dem grünen Salze trennten.

Nachdem es mir gelungen war, die Richtigkeit der Krüger'schen Hypothese, betreffend die Farbenveränderung der Chromoxydsalze auf überzeugende Weise zu beweisen, schien es mir nicht ohne Interesse, die Gültigkeit der Anschauung zu untersuchen, nach welcher den grünen Salzen ein bestimmter Wassergehalt zukommt. Meine Versuche betreffen den Wasserverlust des Chromsulfates, des Chromkalialauns und des Chromammoniakalauns bei gewöhnlicher Temperatur und bei Temperaturerhöhung.

a) Der Wasserverlust des Chromsulfates.

I. 1,0548 Grm. des fein geriebenen Salzes wurden während sehr kurzer Zeit zwischen Filtrirpapier gepresst und nachher über Schwefelsäure getrocknet.

II.	Auf	0,4383	Grm.	0,0949	Grm.	Cr_2O_3 =	21,65 pCt.
III.	„	0,7335	„	0,1568	„	„ =	21,38 „
IV.	„	1,0548	„	0,2295	„	„ =	21,76 „
V.	„	1,1532	„	0,2489	„	„ =	21,58 „

	I.—V. vermittelt.	Berechnet für $Cr_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$.
Cr_2O_3	21,57 pCt.	21,34 pCt.

[1]) Compt. rend. 84, 1089.

Verlust nach	2	Tagen	8,84 pCt.	= 3,52	Mol. H_2O.
„ „	3	„	8,94 „	= 3,56	„ „
„ „	6	„	9,03 „	= 3,59	„ „
„ „	10	„	9,03 „	= 3,59	„ „

II. 0,8537 Grm. wurden unmittelbar über Schwefelsäure getrocknet.

Verlust nach	3	Tagen	9,33 pCt.	= 3,72	Mol. H_2O.
„ „	15	„	9,51 „	= 3,79	„ „
„ „	52	„	9,62 „	= 3,83	„ „
„ „	120	„	9,69 „	= 3,86	„ „
„ „	175	„	9,69 „	= 3,86	„ „

III. Bei diesem Versuche wurde über das Salz, welches sich in einem U-Röhrchen befand, durch Schwefelsäure getrocknete Luft geführt. Das Röhrchen war im Anfang frei in der Luft, später in einem Wasserbade aufgestellt, dessen Temperatur allmählich erhöht wurde.

Die Wägungen fanden stets mit der grössten Genauigkeit statt; das Röhrchen war während der Wägung zugemacht mittelst Pfropfen, welche sich fortwährend im Kasten der Wage befanden.

Ursprüngliches Gewicht des Salzes: 1,1532 Grm.

Verlust bei der gewöhnlichen Temperatur.			
Nach	7	Stunden	4,81 pCt.
„	17	„	6,77 „
„	27	„	8,29 „
„	37	„	8,79 „
„	53	„	9,21 „
„	73	„	9,21 „ = 3,67 Mol. H_2O.
Verlust bei 30°—40°.			
Nach	6	Stunden	9,32 pCt.
„	16	„	9,36 „
Verlust bei 45°—50°.			
Nach	5	Stunden	9,40 pCt.
Verlust bei 55°—60°.			
Nach	9	Stunden	9,62 pCt.
„	18	„	9,62 „
Verlust bei 65°—70°.			
Nach	5	Stunden	9,73 pCt. = 3,87 Mol. H_2O.
Verlust bei 75°—80°.			
Nach	15	Stunden	12,47 pCt.
„	30	„	16,09 „
„	45	„	19,44 „
„	60	„	23,02 „

Nach 75	Stunden	26,20 pCt.	
„ 90	„	27,71 „	
„ 105	„	29,24 „	
„ 120	„	30,20 „	
„ 139	„	30,70 „	
„ 154	„	30,98 „	= 12,34 Mol. H_2O.

Sobald dieser neue Wasserverlust begann, trat auch die Farbenveränderung allmählich ein. Die Trennung des neutralen Salzes in saure und basische Verbindungen fängt also bei derselben Temperatur an, wobei das fünfte Molekül des Krystallwassers sich vom Salze trennt.

Verlust bei 90°—95°.

Nach 6	Stunden	31,76 pCt.	

Verlust bei 100°.

Nach 11	Stunden	32,35 pCt.	
„ 17	„	32,79 „	= 13,06 Mol. H_2O.

Das Zerbrechen des Röhrchens verhinderte mich, den Versuch weiter fortzusetzen.

IV. Dieser Versuch war eingerichtet wie Versuch III; nur wurde das Wasserbad unmittelbar auf 100° erhitzt.

Verlust bei 100°.

Nach 5	Stunden	27,94 pCt.	
„ 11	„	34,62 „	
„ 17	„	35,09 „	
„ 27	„	35,52 „	= 14,15 Mol. H_2O.

Es ergiebt sich aus meinen Versuchen deutlich, dass kein merklicher Unterschied besteht zwischen der Art der Verbindung des 12. und der folgenden Moleküle Krystallwasser. Etard's Anschauung, das neutrale Chromsulfat sei $\{Cr_2(SO_4)_3, 6H_2O\}\,12H_2O$, darf also nicht als richtig angenommen werden.

b) Der Wasserverlust des Chromkalialauns.

Aus früheren Beobachtungen[1]) leitete man ab, der Chromkalialaun verliere über Schwefelsäure 12 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen bis 80°—90° findet kein weiterer Wasserverlust statt. Bei einer Temperatur von 100° und höher tritt er wieder auf; bei 200° hat das Salz 22 Mol. Krystallwasser verloren.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie 6. Aufl. II, 2, S. 348.

Ich trocknete das Salz auf einem Uhrglase im Anfang über Schwefelsäure, später in einem Luftbade, dessen Temperatur allmählich erhöht wurde. In kurzer Zeit hatten 0,9228 Grm. über Schwefelsäure 12 Mol. aq verloren. Beim Erhitzen des Luftbades bis 80°—85° fand kein Gewichtsverlust statt. Darauf hatte die Ausscheidung des Krystallwassers auf folgender Weise statt:

	Dauer des Versuchs.	Temper. des Luftbades.
Das 13. Molekül	19 Stunden	86°— 94°
„ 14. „	8 „	90 — 94
„ 15. „	10 „	90 — 94
„ 16. „	14 „	88 — 92
„ 17. „	20 „	90 — 94
„ 18. „	20 „	90 — 94
„ 19. „	21 „	90 — 94
„ 20. „	21 „	90 —100
„ 21. „	31 „	95 —100
	110 „	110 —116

c) Der Wasserverlust des Chromammoniakalauns.

In Bezug auf die Wasserausscheidung aus diesem Salze fand ich erwähnt[1]), dass der Chromammoniakalaun bei 100° zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt und 18 Mol. Krystallwasser verliert, während die übrigen 6 Moleküle nur beim Erhitzen über 300° sich vom Salze trennen.

I. 0,1697 Grm. wurden über Schwefelsäure getrocknet.

Gewichtsverlust nach 4 Tagen 0,0379 Grm. = 11,88 Mol. H_2O.
„ „ 42 „ nichts mehr.

II. 0,9009 Grm. wurden auf einem Uhrglase im Luftbade getrocknet. Die Wasserausscheidung geschah auf folgende Weise:

Zeichen d. Mol. d. Krystallwassers.	Dauer des Versuchs.	Temperatur des Luftbades.
I—XII.	4 Stunden	80°— 90°
XIII—XV.	14 „	80 — 90
XVI.	12 „	86 — 90
XVII.	9 „	90 — 94
XVIII.	7 „	90 — 94

[1]) Gmelin-Kraut, Anorg. Chem. 6. Aufl. II, 2, S. 332.

Zeichen d. Mol. d. Krystallwassers.	Dauer des Versuchs.	Temperatur des Luftbades.
XIX.	9 Stunden	90°— 94°
XX.	20 „	90 — 94
XXI.	34 „	95 —100
	26 „	110

Einen merklichen Unterschied in der Wasserausscheidung bei den Chromalaunen findet man also zwischen dem 20. und dem 21. Moleküle und nicht zwischen dem 18. und 19. Moleküle. Die Anschauung, nach welcher die grünen Chromoxydsalze 6 Mol. Constitutionswasser enthalten sollten, ist demnach ungültig.[1])

Zaandam, September 1880.

---

[1]) Gelegentlich der Dialyse der Lösungen der Chromoxydsalze habe ich erwähnt, der isomorphe Eisenammoniakalaun stimme in dieser Hinsicht mit dem grünen (d. h. zersetzten) Chromammoniakalaun überein. Auch die Wasserausscheidung geschah beim Eisenalaun bei der gewöhnlichen Temperatur in gleicher Weise, wie beim isomorphen Chromalaun, nachdem dieser durch Erhitzen zersetzt war. Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet; ein merklicher Unterschied war nach der Ausscheidung des 20. Moleküls Krystallwasser zu beobachten.

I. Ursprüngliches Gewicht 1,1280 Grm.

Verlust nach 2 Tagen		25,64 pCt.	
„ „ 4	„	35,00	„
„ „ 6	„	36,11	„
„ „ 8	„	36,37	„
„ „ 10	„	36,86	„
„ „ 12	„	36,97	„ = 19,87 Mol. H_2O.

II. Ursprüngliches Gewicht 0,8000 Grm.

Zeichen der Mol. d. Krystallwassers.	Dauer des Trocknens.
I—IV.	18 Stunden.
V—VIII.	23 „
IX—XII.	24 „
XIII—XV.	22 „
XVI—XVII.	26 „
XVIII.	25 „
XIX.	92 „
XX.	10 Tage.

Wieder nach 32 Tagen betrug der Wasserverlust 37,80 pCt. = 20,32 Mol.; in den darauf folgenden 110 Tagen fand kein weiterer Gewichtsverlust statt.

Ueber den Silbergehalt des käuflichen Wismuths und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen;

von

R. Schneider.

Schon vor langer Zeit (1854) habe ich[1]) auf das häufige Vorkommen kleiner Mengen von Silber im käuflichen Wismuth aufmerksam gemacht. Seitdem ist auch von anderen Chemikern dieser häufige Silbergehalt im Wismuth des Handels wiederholt beobachtet worden.

So fand Sill[2]) in einem sächsischen Wismuth 0,05 pCt., in einem Joachimsthaler Wismuth 0,038 pCt. Silber.

Thürach[3]) hat aus seinen Untersuchungen geradezu den Schluss gezogen, dass das käufliche Wismuth stets von kleinen Silbermengen begleitet sei.

Wenn dies nun auch wohl nicht so ganz ausnahmslos der Fall sein mag, so steht doch ausser Zweifel, dass die meisten Sorten wirklich Silber — bisweilen in nicht ganz unbedeutender Menge — enthalten. Es kann dies auch im Grunde wenig befremden, wenn man berücksichtigt, dass das Wismuth auf seinen natürlichen Fundstätten meistens — so namentlich auch im Erzgebirge — mit Silbererzen vergesellschaftet vorkommt.

Zur weiteren Bestätigung für die vorstehenden Angaben theile ich im Folgenden zunächst die Analyse einiger Wismuthsorten mit, die ich in den letzten Jahren zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe.

I. Bolivianisches Wismuth (erste Sorte).

Zur Untersuchung dienten einige (durch Gehe u. Co. in Dresden bezogene) Bruchstücke eines kleinen Wismuth-

---

[1]) Pogg. Ann. **91**, 409.

[2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1864, S. 323.

[3]) Dies. Journ. [2] **14**, 309.

brodes, dessen Oberfläche, soweit sich an den Fragmenten erkennen liess, von Unebenheiten frei war.

Das Metall reagirte vor dem Löthrohr deutlich auf Antimon, dagegen nicht im geringsten auf Arsenik. — Die Auflösung in Salpetersäure, gleichviel ob warm oder kalt bereitet, erschien weiss getrübt durch ausgeschiedenes Antimonoxyd.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1) 2,165 Grm. gaben 2,392 Grm. Wismuthoxyd, 0,0025 Grm. Chlorsilber[1]) und 0,007 Grm. Kupferoxyd.

2) 1,700 Grm. (als feines Pulver mit Soda und Schwefel geschmolzen) gaben 0,012 Grm. Unterantimonsäure.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Zusammensetzung des qu. Wismuths wie folgt:

99,053	Proc.	Wismuth
0,083	„	Silber
0,258	„	Kupfer
0,559	„	Antimon
99,953		

[1]) Das Silber wurde, nachdem aus der salpetersauren Lösung das Wismuth durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak abgeschieden war, aus dem mit Salpetersäure übersättigten Filtrat durch Salzsäure gefällt.

Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass auf diese Weise die Trennung des Wismuths von kleinen Mengen Silber mit hinreichender Genauigkeit bewirkt werden kann.

Der salpetersauren Auflösung von 2,031 Grm. silberfreien Wismuths wurden 0,0345 Grm. krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt und darauf durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt. Nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit wurde filtrirt, das Filtrat schwach mit Salpetersäure übersättigt und durch Salzsäure das Silber gefällt. Das erhaltene Chlorsilber wog 0,029 Grm., was sehr nahe der angewandten Menge von salpetersaurem Salz entspricht.

$AgNO_3$ angewandt:	$AgNO_3$ aus dem gef. AgCl berechnet:
0,0345 Grm.	0,03435 Grm.

Thürach (l. c. S. 315), der sich vielfach bemüht hat, das Wismuth von kleinen Mengen Silber scharf zu trennen, scheint die im Vorstehenden besprochene einfache Methode nicht versucht zu haben.

Antimon scheint im käuflichen Wismuth nicht eben häufig vorzukommen. Nach einer Analyse von Barth[1]) enthielt ein peruanisches Wismuth den auffallend hohen Werth von 4,57 Proc. Antimon (einschliesslich einer geringen Menge von Zinn).

Nach einer Angabe des Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz (Privatmittheilung) soll in dem Wismuth, das früher unter der Bezeichnung „böhmisches Wismuth" im Handel vorkam, Antimon enthalten gewesen sein.

II. Bolivianisches Wismuth (zweite Sorte).

Die Form, in der mir diese (gleichfalls durch Vermittelung der Firma Gehe u. Co. bezogene) Wismuthsorte vorlag, war ein kleineres, ziemlich flaches Brod von etwa 1,15 Kgrm. Gewicht. — Die Oberfläche desselben zeigte im Mittfeld theils grössere, theils kleinere wulstartige, kugelförmig abgerundete Auftreibungen, wie sie am rohen Wismuth so häufig beobachtet werden. Da diese Wülste dem Wismuthbrode nur lose anhafteten, so konnten sie mit einem scharfen Meissel leicht davon getrennt werden. Ueber ihre Zusammensetzung siehe weiter unten.

Das dem Wismuthbrode selbst entnommene Metall löste sich in Salpetersäure bis auf eine äusserst geringe Spur von Gold. — Arsenik konnte weder auf trocknem, noch auf nassem Wege nachgewiesen werden. Auch Blei war in nachweisbarer Menge nicht vorhanden.

In dem wässrigen Auszuge einer aus 2 Grm. des qu. Wismuths, 4 Grm. Soda und 4 Grm. Schwefel bereiteten Schmelze konnte eine geringe Menge von Tellur nachgewiesen werden.

Bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse wurden erhalten aus:

2,052 Grm. Wismuth 2,2675 Grm. Wismuthoxyd, 0,017 Grm. Chlorsilber, 0,004 Grm. Kupferoxyd und 0,003 Grm. Tellur.

Das untersuchte Metall bestand demnach aus:

---

[1]) Wittstein's Vierteljahresschr. **18**, 560 (1869).

99,069	Proc.	Wismuth
0,621	„	Silber
0,156	„	Kupfer
0,140	„	Tellur
Spur	von	Gold
99,986		

Schon früher ist in einigen Sorten von (gediegenem) Wismuth Tellur nachgewiesen worden. Nach F. A. Genth[1]) sind in dem gediegenen Wismuth vom Gipfel des Sorato in Bolivia 0,042 Proc. Tellur enthalten. Forbes[2]) fand in einem gleichfalls aus Bolivia stammenden gediegenen Wismuth einen sehr erheblichen, 5,09 Proc. betragenden Tellurgehalt.

Die von der Oberfläche des eben besprochenen Wismuths losgelösten Wülste, deren Gewicht 1,46 Proc. der ganzen Metallmasse betrug, wurden besonders untersucht.

Eine Probe davon löste sich in Salpetersäure ohne allen Rückstand; die völlig klare und farblose Lösung enthielt neben Wismuth nur Silber.

2,155 Grm. (sorgfältig gezogenes Mittel) gaben bei der Analyse 2,376 Grm. Wismuthoxyd und 0,032 Grm. Chlorsilber.

Diesen Zahlen entsprechen:

98,849	Proc.	Wismuth
1,114	„	Silber
99,963		

Man wolle bemerken: während Kupfer und Tellur vollständig in der zuerst erstarrten Metallmasse zurückgeblieben sind, ist Silber in reichlicher Menge dem an die Oberfläche gedrungenen Wismuth gefolgt, so dass der Silbergehalt des letzteren beinahe doppelt so gross ist, als der des Wismuthbrodes.

Ich werde auf dies Verhalten an einer späteren Stelle ausführlicher zurückkommen.

---

[1]) Am. J. Sc. [2] **27**, 247.

[2]) Phil. Mag. [4] **29**, 1.

III. Sächsisches Wismuth (erste Sorte).

Als Untersuchungsobject diente ein von der hiesigen Firma Lampe, Kaufmann u. Co. bezogenes, etwa 5 Kgrm. schweres Brod mit vollkommen ebener Oberfläche. Das Metall zeigte beim Erhitzen vor dem Löthrohr starken Knoblauchgeruch. In kalter Salpetersäure löste es sich vollkommen klar, bei starkem Erhitzen mit der Säure unter Ausscheidung von arsensaurem Wismuthoxyd.[1])

1) 2,806 Grm. (sorgfältig gezogenes Mittel aus der ganzen Masse) gaben 3,111 Grm. Wismuthoxyd[2]), 0,007 Grm. Chlorsilber und 0,003 Grm. Kupferoxyd.

2) 2,008 Grm. gaben 0,013 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia (bei 98° getrocknet).

Dem entsprechen:

99,390	Proc.	Wismuth
0,188	„	Silber
0,090	„	Kupfer
0,255	„	Arsenik
99,923		

IV. Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken.

Es stand für die Untersuchung ein ganzes Brod dieses Wismuths von etwa 15 Kgrm. Gewicht zur Verfügung.

Die obere Fläche des Brodes zeigte sich auf dem mittleren Theil mit zahlreichen Wülsten und Tropfen von hervorgedrungenem Wismuth bekleidet. Diese wurden mit dem Meissel losgelöst und für sich untersucht (siehe weiter unten).

Das Metall des Brodes selbst erwies sich schon bei den Vorproben als ein sehr reines Wismuth. Neben sehr geringen Mengen von Silber und Kupfer fanden sich nur Spuren von Eisen und Blei. Arsenik konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

---

[1]) S. meine Abhandl. dies. Journ. [2] 20, 418.

[2]) Das beim Auflösen des Metalls in erhitzter Salpetersäure hinterbliebene arsensaure Wismuthoxyd wurde nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Soda und Schwefel zersetzt, das dabei erhaltene Schwefelwismuth in Wismuthoxyd verwandelt und dies dem aus der Hauptlösung gefällten hinzugefügt.

Das Ergebniss der Analyse war dies:

2,004 Grm. Wismuth (Mittel aus dem Ganzen) gaben 2,232 Grm. Wismuthoxyd, 0,002 Grm. Chlorsilber, 0,001 Grm. Kupferoxyd und 0,00075 Grm. Eisenoxyd.

Diesen Daten entsprechen:

99,830	Proc.	Wismuth
0,075	„	Silber
0,040	„	Kupfer
0,026	„	Eisen
Spur	von	Blei
99,971		

Die zu diesem Wismuth gehörigen Wülste und Tropfen, deren Gewicht nahezu 0,5 Proc. der ganzen Metallmasse betrug, zeigten eine von der des Brodes ganz abweichende Zusammensetzung, wie die folgenden analytischen Daten ausweisen:

2,060 Grm. gaben 2,272 Grm. Wismuthoxyd, 0,012 Grm. Chlorsilber und 0,020 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Dem entsprechen in Procenten:

98,878	Proc.	Wismuth
0,437	„	Silber
0,665	„	Blei
99,980		

Es zeigt sich hier also die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Bleigehalt, während er in dem Wismuthbrode selbst ein auf kaum bestimmbare Spuren beschränkter war, sich in dem an die Oberfläche gedrungenen Metall bis auf etwa $^2/_3$ Proc. concentrirt hatte.

Aber auch der Silbergehalt erscheint bedeutend hinaufgerückt: er erhebt sich in den Wülsten und Tropfen bis auf beinahe das Sechsfache von dem im Wismuthbrode beobachteten.

Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich angegeben[1]), dass wenn Silber im rohen Wismuth enthalten ist, ein Theil desselben das beim Erstarren hervordringende Me-

[1]) Pogg. Ann. 96, 494.

tall begleitet, während gewisse andere Elemente, z. B. Kupfer, Nickel, Arsen und Schwefel, falls sie neben Silber im Wismuth enthalten waren, in der zuerst erstarrten Metallmasse zurückbleiben.

In den vorliegenden Fällen (bei den beiden unter II und IV besprochenen Wismuthsorten) zeigte sich sogar — was bei meinen früheren, mit verhältnissmässig kleinen Mengen Wismuth angestellten Versuchen nicht beobachtet worden war — in dem an die Oberfläche getretenen Metalle eine erheblich grössere Menge Silber, als in der zuerst erstarrten Hauptmasse, — ohne Zweifel die Folge davon, dass in diesen Fällen eine (schon allein durch die relativ grosse Menge des angewandten Metalls bedingte) verlangsamte Erkaltung stattgefunden hatte.

Mit diesen Beobachtungen stehen neuere Angaben von Winkler[1]) in offenem, schwer zu erklärendem Widerspruch.

Nachdem Winkler (l. c.) angegeben hat, dass beim Erstarren bleihaltigen Wismuths zuerst reines Wismuth auskrystallisirt, während der zuletzt erstarrende, in Tropfen an die Oberfläche tretende Theil des Metalls eine bleireiche Legirung ist (deren Bleigehalt 25—30 Proc. betragen kann, selbst wenn das angewandte Wismuth nur 1 Proc. Blei enthielt), fährt er wörtlich fort wie folgt:

„Gerade umgekehrt verhält sich silberhaltiges Wismuth. Der zuerst krystallisirende Theil enthält das meiste Silber und der flüssig bleibende Rest ist fast frei davon.“

Diese Angaben, soweit sie sich auf bleihaltiges Wismuth beziehen, sind — möglichst langsame Erkaltung des Metalls vorausgesetzt[2]) — gewiss richtig. In vollkommener Ueber-

---

[1]) Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts, von Hofmann, **1**, 958.

[2]) Bei meinen früheren Versuchen (l. c. S. 496) wurde beim Erstarren von Wismuth, dem 2 Proc. Blei zugesetzt waren, das Hervordringen von Metallkugeln gar nicht beobachtet. Es erklärt sich dies daraus, dass — wie bei allen jenen älteren Versuchen — das verflüssigte Metall auf eine kalte Porzellanplatte ausgegossen wurde, auf der es, weil zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, einer sehr beschleunigten Erstarrung unterworfen war.

einstimmung damit befinden sich die oben S. 80 besprochenen, am Wismuth von den Blaufarbenwerken beobachteten Erscheinungen: während in dem Wismuthbrod selbst nur Spuren von Blei nachgewiesen werden konnten, waren in dem an die Oberfläche gedrungenen Metall 0,665 Proc. Blei enthalten.

Was dagegen die weitere Angabe von Winkler betrifft, dass silberhaltiges Wismuth sich gerade umgekehrt verhalte wie bleihaltiges, d. h. dass der zuerst krystallisirende Theil des Metalls das meiste Silber enthalte, der flüssig bleibende Rest aber fast frei davon sei, so glaube ich dieser Angabe auf Grund der im Vorstehenden beigebrachten Thatsachen widersprechen zu sollen.

Zur besseren Uebersicht stelle ich diejenigen Versuchsergebnisse, auf die sich mein Widerspruch besonders gründet, hier nochmals zusammen.

Bolivianisches Wismuth (zweite Sorte).

	Wismuthbrod.	An die Oberfläche gedrungenes Metall.
Bi =	99,069 Proc.	98,849 Proc.
Ag =	0,621 „	1,114 „
Cu =	0,156 „	— „
Te =	0,140 „	— „
	99,986	99,963

Wismuth von den Blaufarbenwerken.

	Wismuthbrod.	An die Oberfläche gedrungenes Metall.
Bi =	99,830 Proc.	98,878 Proc.
Ag =	0,075 „	0,437 „
Pb =	Spur	0,665 „
Cu =	0,040 „	— „
Fe =	0,026 „	— „
	99,971	99,980

Ich glaube, diese Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass silberhaltiges Wismuth sich beim Erstarren dem bleihaltigen ähnlich verhält: wie der Bleigehalt des letzteren, so concentrirt sich — wenn auch anscheinend in schwächerem Maasse — der Silbergehalt des ersteren in dem am längsten

flüssig bleibenden Theile des Wismuths, und zwar scheint dies für Blei wie für Silber in um so höherem Grade der Fall zu sein, je langsamer die Erkaltung der ganzen Metallmasse verläuft.

Dass das am längsten im flüssigen Zustande verharrende, blei- resp. silberhaltige Metall sich besonders in der obersten Schicht ansammelt, dürfte sich daraus erklären, dass dasselbe nicht nur specifisch leichter[1]), sondern — allem Anschein nach — auch leichter schmelzbar[2]) ist, als reines Wismuth.

Denn es ist ersichtlich, dass in dem Maasse, wie sich die Krystallisation des Wismuths vom Boden und von den Seitenwänden der Form aus weiter und weiter ausbreitet, das leichtere und leichter schmelzbare, blei- und silberhaltige Metall mehr und mehr in der Richtung nach oben zurückgedrängt werden müsse. Die Folge davon ist, dass sich dasselbe allmählich in der Oberflächenschicht (besonders im mittleren Theile derselben) ansammelt, von wo es schliesslich während seiner eigenen, mit Ausdehnung verbundenen Erstarrung zum Theil an die Oberfläche hervordringt.

Wie dem aber auch sei: dass silberhaltiges und bleihaltiges Wismuth sich beim Erstarren ähnlich verhalten, dürfte sich kaum in Abrede stellen lassen.

Winkler, der auf dem Gebiete der metallurgischen

---

[1]) Während dem krystallisirten Wismuth nach Deville (dies. Journ. **65,** 345) das specifische Gewicht 9,935 zukommt, zeigt nach Matthiessen und Carty (Pogg. Ann. **110,** 21 ff.)

Wismuth mit 1,23 Proc. Blei das spec. Gew. 9,850
„ „ 2,04 „ „ „ „ „ 9,887;

ferner besitzt nach Matthiessen und Holzmann (l. c.):

Wismuth mit 1,07 Proc. Silber das spec. Gew. 9,820
„ „ 2,12 „ „ „ „ „ 9,836.

[2]) Für bleihaltiges Wismuth darf dies nach den älteren Versuchen von Thomsen und Person, sowie nach den neueren Angaben von Winkler als ausgemacht angesehen werden. Für die Leichtschmelzbarkeit des silberhaltigen Wismuths liegen zwar keine, auf directe Versuche gegründeten Beweise vor, doch darf wohl, da sich dasselbe nach dem oben Mitgetheilten dem bleihaltigen Wismuth so ähnlich verhält, für das ähnliche Verhalten mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine ähnliche Ursache geschlossen werden.

Chemie mit Recht als Autorität gilt, wird vielleicht besser als ich zu übersehen vermögen, worin das sich Widersprechende unserer beiderseitigen Beobachtungen seine Erklärung findet.

Ich kehre nun zu den obigen Analysen zurück. Die Ergebnisse derselben in übersichtlicher Zusammenstellung sind diese:

	I. Boliv. W. 1. Sorte.	II. Boliv. W. 2. Sorte.	III. Sächs. W. 1. Sorte.	IV. W. v. d. Blaufarbenwerken.
Bi	99,053	99,069	99,390	99,830
Ag	0,083	0,621	0,188	0,075
Pb	—	—	—	Spur
Cu	0,258	0,156	0,090	0,040
Fe	—	—	—	0,026
Sb	0,559	—	—	—
As	—	—	0,255	—
Te	—	0,140	—	—
Au	—	Spur	—	—

Wie man sieht, enthalten die vier untersuchten Wismuthsorten sämmtlich Silber, die unter I und IV aufgeführten freilich nur in sehr geringer Menge. Auch findet sich in allen vier Sorten etwas Kupfer, welches Metall gleich dem Silber in fast allen Sorten des käuflichen Wismuths in geringer Menge enthalten zu sein scheint.

Es drängt sich nun bei der Häufigkeit, mit der kleine Mengen von Silber im käuflichen Wismuth vorkommen, von selbst die Frage auf, ob das aus silberhaltigem Wismuth bereitete basisch-salpetersaure Salz (das Magisterium bismuthi der Pharmacopöen) der Gefahr einer Verunreinigung durch Silber ausgesetzt sei.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann es wohl als ausgemacht angesehen werden, dass wenn man aus der concentrirten und völlig geklärten Auflösung des Wismuths in Salpetersäure zunächst neutrales Salz auskrystallisiren lässt und dasselbe vor der weiteren Verarbeitung mit verdünnter Salpetersäure gründlich abwäscht, das — wenn überhaupt —

so doch jedenfalls nur in geringer Menge vorhandene Silber in die Mutterlauge übergeht.

Dies würde aller Wahrscheinlichkeit nach selbst dann der Fall sein, wenn in der zum Auflösen des Wismuths benutzten Salpetersäure — wie so häufig — Spuren von Salzsäure enthalten gewesen sein, und wenn in Folge dessen kleine Mengen von Chlorsilber entstanden sein sollten; denn es ist aus den Untersuchungen von Thürach (l. c.) bekannt, dass aus einer concentrirten Auflösung von silberhaltigem Wismuthoxyd in Salpetersäure durch Salzsäure kein Chlorsilber gefällt wird, was doch wohl beweist, dass die concentrirte Nitratlösung kleinere Mengen von Chlorsilber aufzulösen vermag.

Unter den hier angedeuteten Umständen würde also die Gewinnung eines silberfreien Mag. bismuthi als hinreichend gesichert betrachtet werden können.

Wesentlich anders verhält es sich, wenn die concentrirte geklärte Wismuthlösung direct zur Fällung des basischen Salzes verwendet wird, wie es unter anderen Wittstein vorgeschrieben hat, und wie es in England und Frankreich allgemein zu geschehen pflegt.[1]) Enthält nämlich die concentrirte Wismuthlauge Chlorsilber gelöst, und wird sie direct in Wasser gegossen, so geht das Chlorsilber mit zunehmender Verdünnung der Flüssigkeit mehr und mehr seines Lösungsmittels, eben der concentrirten Lösung, verlustig; es scheidet sich in Folge dessen aus, um sich dem Niederschlage des basischen Wismuthsalzes beizumengen.[2])

Man glaube nicht, dass diese Verunreinigung eine seltene ist; von zwölf Sorten Magist. bismuthi, aus verschiedenen hiesigen Apotheken bezogen, zeigten drei Sorten einen, wenn auch nicht bedeutenden, so doch deutlich nachweisbaren Gehalt an Silber.

---

[1]) Roscoe, ausführl. Lehrb. II, 713.

[2]) Schon aus diesem Grunde — ganz abgesehen von anderen Rücksichten — kann die directe Fällung des basischen Nitrats ohne vorhergegangenes Auskrystallisiren des neutralen Salzes nicht empfohlen werden.

Aehnliche Beobachtungen sind übrigens auch von anderen Chemikern gemacht worden; nach Ch. Ekin[1]) soll das käufliche Wismuthnitrat häufig sogar erhebliche Mengen von Silber enthalten.

Ich komme endlich zur Beantwortung der von Otto[2]) angeregten Frage nach der Lichtempfindlichkeit des aus basischem Wismuthnitrat durch Glühen bereiteten Oxyds.

Es lag nach dem oben Mitgetheilten die Vermuthung nahe, das von Otto am Wismuthoxyde beobachtete Verhalten, sich am Lichte dunkel zu färben, könne möglicherweise durch einen aus dem basischen Wismuthnitrat herrührenden Silbergehalt desselben bedingt gewesen sein. In dieser Vermuthung fand ich mich um so mehr bestärkt, als mir an dem aus silberfreien Wismuthverbindungen bei der Analyse abgeschiedenen Oxyde eine besondere Lichtempfindlichkeit niemals aufgefallen war.

Um indess mit völliger Sicherheit die Frage zu entscheiden, ob absolut silberfreies Wismuthoxyd unter Lichteinfluss eine Veränderung erleide, habe ich einige Gramme eines sehr reinen Wismuths durch Erhitzen im Strome von trocknem Chlorgas in Wismuthchlorid verwandelt und habe dies der Destillation unterworfen, wobei jede Spur etwa vorhandenen Silbers als Chlorsilber im unflüchtigen Rückstande hinterbleiben musste. Das schneeweisse Chlorid wurde darauf nach bekannten Methoden in reines, chlorfreies Wismuthoxyd verwandelt.

Von diesem (fein gepulverten) Oxyde habe ich zwei gleiche Mengen in je ein Probirglas luftdicht eingeschlossen und habe die eine Probe tagelang in einem hellen Zimmer in der Nähe des Fensters, die andere im Dunkeln aufbe-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 3, 381 und 501.

[2]) Lehrb. d. unorg. Chem. III, 712, Note, wo es wörtlich heisst: „Ich weiss nicht, ob die ausserordentliche Empfindlichkeit des so erhaltenen Oxyds gegen Licht schon aufgefallen ist. Ich habe in meiner Sammlung auf diese Weise bereitetes Oxyd, das gegen Licht geschützt aufbewahrt werden muss, weil es am Lichte ausnehmend leicht und schnell dunkel wird."

wahrt. Nach etwa 14 Tagen konnte bei einer Vergleichung beider Proben nur insofern ein sehr geringer Unterschied zwischen ihnen beobachtet werden, als die gelbe Farbe der dem Lichte ausgesetzt gewesenen Probe (neben der im Dunkeln aufbewahrten gesehen) ein wenig gesättigter erschien; von einer wirklichen Dunkelfärbung aber war durchaus Nichts zu bemerken.

Hiernach darf es wohl als erwiesen gelten, dass dem reinen, namentlich dem völlig silberfreien Wismuthoxyde die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit nicht zukommt.

Berlin, im October 1880.

Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper;

von

M. Nencki.

Unter dem obigen Titel findet sich im 4. Bande der Zeitschrift für physiol. Chemie, S. 455 ein Aufsatz von E. Baumann und C. Preusse. Veranlassung dazu gab ihnen die im gleichen Bande der gleichen Zeitschrift S. 339 von mir und P. Giacosa publicirte Arbeit: „Ueber die Oxydation des Benzols durch Ozon und die Oxydationen im Thierkörper.“ Abgesehen von einigen ungerechtfertigten Ausfällen gegen mich hat der Aufsatz der Herren Baumann und Preusse den Zweck, Prof. Hoppe-Seyler als denjenigen Forscher darzustellen, dem wir unsere sämmtlichen Kenntnisse über die physiologische Oxydation hauptsächlich zu verdanken haben.

Ich habe auf die Auseinandersetzung des Herrn Baumann in Giacosa's und meinem Namen Folgendes zu erwiedern.

Veranlasst durch die Beobachtung Hoppe-Seyler's, dass Sauerstoff durch Palladiumwasserstoff activ gemacht wird, behaupteten die Herren Baumann und Preusse,

dass dadurch ein Verständniss der Oxydationsvorgänge im Thierkörper überhaupt auf experimenteller Grundlage eröffnet werde. Wir haben uns erlaubt, dazu zu bemerken, dass insofern die Herren Baumann und Preusse mit diesem allgemeinen Ausspruche sagen wollen, dass im Momente, wo der Blutsauerstoff aus den Capillaren in die Gewebe übertritt, er aus dem indifferenten in den activen Zustand übergeht, also dass das Molekül O_2 in Atome ($O_2 = O + O$) zerfalle, wir mit ihrem Ausspruche einverstanden sind. Wenn aber die Herren Baumann und Preusse etwa der Ansicht sein sollten, dass auch in der lebendigen Thierzelle Sauerstoff durch nascirenden Wasserstoff activ gemacht werde, wir dieser Auffassung nicht zustimmen können. Wir halten es eben für unwahrscheinlich, 1) dass in den lebendigen thierischen Geweben Wasserstoff frei werde, und 2) betrachten wir die Hypothese von nascirendem Wasserstoff in den Organen zur Erklärung der physiologischen Oxydationen als vollkommen entbehrlich.

Die langathmige Erklärung, welche Baumann und Preusse jetzt geben, zeigt, dass wir richtig vermuthet haben. Sie sagen hierüber Folgendes: „Wir sind nun allerdings der Meinung, dass der nascirende Wasserstoff in den lebenden Geweben auftritt und bei der Activirung des Sauerstoffs in denselben eine Rolle spielt. Freilich wird der nascirende Wasserstoff sich ebenso wenig darstellen lassen, als der active Sauerstoff, an dessen Auftreten Nencki und Giacosa nicht zweifeln.“ Nun heisst es weiter: „Indessen ist bekannt, dass bei allen Fermentationen, bei welchen Wasserstoff gebildet wird, falls der Luftzutritt gehindert ist, diese Wasserstoffentwicklung latent wird, wofern der Sauerstoff Zutritt hat und die Fermentation langsam verläuft (Hoppe-Seyler).“ Der Sinn dieser Worte ist unverständlich und nur die Berufung auf Hoppe-Seyler lässt mich vermuthen, Baumann und Preusse wollen damit sagen, dass bei hinreichendem Zutritt von Sauerstoff der fermentative Wasserstoff zu Wasser oxydirt werde und deshalb nicht als solcher auftrete. Inwiefern dies richtig ist, werden wir weiter unten sehen. Dagegen möchte ich die Herren Baumann und Preusse

darauf aufmerksam machen, dass der active Sauerstoff sich sehr wohl in pflanzlichen und thierischen Geweben nachweisen lässt und auch nachgewiesen wurde. Binz[1]) hat gezeigt, dass vielen pflanzlichen Geweben die Eigenschaft zukommt, das Guajakharz zu bläuen. His[2]) hat dies schon seit lange für die Leber nachgewiesen. Nach Versuchen von Binz kommt die Bläuung auch zu Stande, wenn man sich des Saftes frischer Mesenterialdrüsen mit etwa 30 Theilen Wasser verdünnt, bedient. Dasselbe hat vorher Klebs[3]) für den Eiter nachgewiesen. Für das Hämoglobin und Hämatin haben wir es durch die Untersuchungen von A. Schmidt kennen gelernt. Alle diese Thatsachen haben eben die genannten Forscher zu der Ueberzeugung geführt, dass in der lebendigen Zelle Sauerstoff activ gemacht werde.

Da aber Herr Baumann behauptet, dass meine Discussionen über die physiologische Verbrennung sich um nichts Anderes, als um die Deutung oder Missdeutung der Untersuchungen Hoppe-Seyler's drehen, und er mich beschuldigt, dass ich die Entdeckung (!) Hoppe-Seyler's meinem Landsmanne Radziszewski zuschreibe, so sehe ich mich, weniger aus apologetischen und mehr aus didaktischen Gründen genöthigt, auf die Genesis und den gegenwärtigen Stand unseres Wissens von der physiologischen Oxydation einzugehen.

Der erste Versuch einer Erklärung, warum der durch die Lunge in das Blut aufgenommene indifferente Sauerstoff im Thierkörper Oxydationen bewirke, rührt meines Wissens von Alex. Schmidt[4]) her. Schmidt fand zuerst, dass durch die rothen Blutkörperchen Guajaktinctur gebläut wird, und schloss hieraus auf die Anwesenheit des Ozons im Blute, welcher Auffassung auch Schönbein[5]) zustimmte.

---

[1]) Virchow's Archiv **46**, 147.

[2]) Das. **10**, 487.

[3]) Verhandlungen der Berner naturforsch. Ges. April 1868.

[4]) Ueber Ozon im Blute. Dorpat 1862.

[5]) Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff. Sitzungsber. d. königl. bayr. Acad. d. Wiss. zu München, 1863, **1**, 274.

Seither wurden unsere Kenntnisse über die Natur des Ozons durch die Untersuchungen Soret's, welcher fand, dass das Ozonmolekül grösser als O_2 und wahrscheinlich O_3 sein müsse, wesentlich erweitert. Die nahe liegende Erklärung, weshalb Ozon stark oxydirend wirke, hat Clausius[1]) gegeben. Alle Vorgänge, sagt er, welche den Sauerstoff ozonisiren, spalten das Molekül in Einzelatome, und diese haben natürlich eine ungleich stärkere Tendenz, sich auf oxydirbare Körper zu werfen. In einer gegebenen Quantität Sauerstoff wird immer nur ein kleiner Theil in O + O verwandelt. Es bleibt eine Menge von unzerlegten Molekülen O_2 übrig und an diese fügen sich die Atome O an, um O_3 zu bilden. Da aber die Anfügung nur mit geringerer Kraft stattfindet, so enthält das neu gebildete Molekül O_3 zwei stark gebundene und ein schwach gebundenes Atom, und das letztere kann chemisch beinahe ebenso wirken, wie ein freies Atom.

Durch die Publication von Huizinga[2]) und die spätere von Nasse[3]) wurde die Annahme Alex. Schmidt's, dass das Blut Ozon enthalte, als unhaltbar erwiesen. Nachdem Huizinga die Unsicherheit der Reaction mit Tinctura guajaci hervorgehoben, spricht Nasse sich dahin aus: „Die sogenannten Ozonreagentien sind Stoffe, welche zunächst das Ozonmolekül in ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs und ein freies Atom Sauerstoff spalten und von dem letzteren angegriffen werden. So hat man es denn im Grunde nur mit Sauerstoff im status nascens zu thun, die sogenannten Ozonreactionen sind eigentlich nur Reactionen auf Sauerstoff im status nascens." Die Ozonreactionen im Blute und in den Geweben des Thierkörpers rühren daher nicht von dem Ozon her, sondern von dem activen Sauerstoff = O_1. Dass das Molekül Sauerstoff = O_2 im Thierkörper in seine Atome zerlegt werde, dass die Oxydationen im Thierkörper durch die losgerissenen Sauerstoffatome geschehen und alle die Re-

---

[1]) Pogg. Ann. **121**, 250.
[2]) Virchow's Archiv **42**, 359. 1868.
[3]) Pflüger's Archiv **3**, 205. 1870.

actionen der Gewebe, wie namentlich Bläuung des Guajakharzes, von diesem als O_1 activen Sauerstoff herrühren, hat Binz[1]) bereits im Jahre 1872 ausgesprochen.

Nachdem andererseits die Arbeiten von Hoppe-Seyler und seinen Schülern[2]), sowie die von Preyer[3]) ergeben haben, dass der an das Hämoglobin gebundene Sauerstoff nicht oxydirend wirke, und dass das Oxyhämoglobin sehr wahrscheinlich eine Verbindung von einem Molekül Hämoglobin mit einem Molekül Sauerstoff ($Hb + O_2$) ist; nachdem ferner durch die Versuche Pflüger's[4]) und seiner Schüler, Hoppe-Seyler's, Schützenberger's[5]) u. a. m. festgestellt wurde, dass die Oxydationen nur zum geringsten Theile im Blute, hauptsächlich aber in den Geweben geschehen, war das Bild, welches wir uns von der physiologischen Verbrennung machen konnten, ungefähr folgendes: Der durch die Lungen in das Blut aufgenommene atmosphärische Sauerstoff verbindet sich mit dem Hämoglobin zu einer leicht dissociirbaren, nicht oxydirenden Verbindung, dem Oxyhämoglobin = $Hb + O_2$. In den Capillaren erfolgt die Dissociation des Oxyhämoglobins. Der Sauerstoff als O_2 geht durch die Capillarwand in das umliegende Gewebe, wird dort activ, d. h. in Atome zerlegt, und bewirkt so die Oxydation der verbrennbaren Bestandtheile der Gewebe.

Bekanntlich hat nun vor Kurzem Hoppe-Seyler[6]) die Beobachtung gemacht, dass ein mit Wasserstoff genügend beladenes Palladiumblech in Sauerstoffgas eingeführt, nicht allein schnell Wasser bildet, sondern auch energische Oxydationen daneben auszuführen im Stande ist. Der Vorgang

---

[1]) Berl. klin. Wochenschrift 1872, No. 30.

[2]) Dybkowsky in Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuch. Berlin 1866—1871, S. 117, und Hoppe-Seyler, das. S. 133.

[3]) Ueber die Kohlensäure und den Sauerstoff im Blute, Med. Centralbl. 1866, S. 325.

[4]) Pflüger's Archiv **1**, 274; **6**, 43; **15**, 381 u. a. m.

[5]) Bull. de la Soc. chim. **21**, 286, und Les Fermentations S. 108.

[6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 22, und Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 1551.

wurde von ihm so erklärt, dass der Wasserstoff, indem er sich aus dem Molekül O_2 ein Atom O aneignet, das andere Atom O frei macht, also in den status nascens versetzt, „activ“ macht. Hoppe-Seyler sagt ferner, „dass der nascirende Wasserstoff (natürlich nur am Orte, wo er als Atom aus einer Verbindung gelöst wird) stets unter allen Verhältnissen die Fähigkeit habe, Sauerstoff in Activität zu versetzen“ [1]), und ist geneigt anzunehmen, ohne es jedoch direct auszusprechen, dass auch die lebendigen Gewebe des Thierkörpers nascirenden Wasserstoff bilden und derselbe die Quelle der Activirung des Sauerstoffs in den Organismen sei. Erst die Herren Baumann und Preusse geben die Erklärung ab, dass dem so sei.

Ich will nun zunächst zeigen, dass der Vordersatz, auf welchen Hoppe-Seyler seine Hypothese gründet, nicht richtig ist. Er sagt nämlich Folgendes: „Ausgehend von der unumgänglichen Annahme einer ergiebigen Quelle der Activirung des Sauerstoffs innerhalb der Organismen habe ich zunächst unter etwas einfacheren Verhältnissen, wie sie bei der Fäulniss auftreten, Aufschlüsse zu finden gesucht und mich bald überzeugt, dass die Bildung von freiem Wasserstoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dass dagegen bei Zutritt von Sauerstoff zu faulenden Flüssigkeiten nicht allein der nascirende Wasserstoff oxydirt wird, sondern auch energische Oxydationsprocesse eintreten.“ Ich sage aber, die Angabe, dass bei der Fäulniss die Bildung von freiem Wasserstoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, ist einfach nicht wahr. Jedermann kann sich leicht überzeugen, dass z. B. bei der Fäulniss des Pankreas, auch wenn noch so viel Sauerstoff vorhanden, reichliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Ich habe dies schon früher vielfach beobachtet und neuerdings auch quantitative Analysen der Gase ausgeführt.

In einen Kolben von 3,5 Lit. Inhalt wurden 500 Grm. frisches, von Fett herauspräparirtes, klein zerhacktes Ochsen-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 1553.

pankreas und ein Liter Wasser gethan; nachdem sodann der Kolben ganz mit reinem Sauerstoff gefüllt war, wurde die Masse bei 40° der Fäulniss überlassen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Sobald die Gasentwicklung begann, konnte man sich leicht von der Anwesenheit des Wasserstoffs überzeugen, indem die entweichenden Gasblasen angezündet verpufften. Nach 10 Stunden, nachdem bereits seit längerer Zeit die Gasentwicklung bestand, wurde eine Probe des Gases aufgefangen und analysirt. Nach weiteren 10 Stunden, hauptsächlich um zu sehen, ob das entweichende Gas überhaupt noch Sauerstoff enthielt, wurde eine zweite Probe des Gases zur Analyse aufgefangen. Die erhaltenen Zahlen, auf 100 Vol. trocknen Gases bezogen, ergaben folgende Zusammensetzung:

	No. 1.		No. 2.	
CO_2	49,2	Vol.-%	64,0	Vol.-%
SH_2	0,6	„	1,2	„
H	23,4	„	18,1	„
CH_4	0,8	„	0,9	„
O	25,4	„	15,0	„
N	3,7	„	1,1	„

Wie man sieht, war in beiden Gasproben mehr Sauerstoff vorhanden, als nöthig zur Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser. Bei der Fäulniss des Eiweisses auch im reinen Sauerstoffgase wird ebenso Wasserstoff entwickelt, wie bei vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff. Dass ein geringer Theil des frei werdenden Wasserstoffs durch Sauerstoff oxydirt werde, will ich nicht in Abrede stellen, obgleich Beweise dafür nicht vorliegen. Jedenfalls bin ich der Ansicht, dass bei der Fäulniss die Oxydation des frei werdenden Wasserstoffs zu Wasser eine rein nebensächliche, für das Leben der Fäulnissbacterien unwesentliche Erscheinung ist. Aehnlich wie bei der Alkoholgährung des Zuckers der entstandene Alkohol ein Product der Lebensprocesse der Hefe ist, ähnlich verhält es sich mit der Wasserstoffbildung bei den Spaltpilzgährungen. Wenn die Milchsäure bei der Buttersäuregährung nach der Gleichung $(C_3H_6O_3)_2 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$ zerlegt wird, so ist der dabei gebildete

Wasserstoff ein Product der Lebensprocesse des die Buttersäuregährung verursachenden Spaltpilzes. Das Gleiche gilt von der Fäulniss. Auf welche Weise auch ohne Zutritt von Sauerstoff bei der Eiweissfäulniss die Oxydationen geschehen, habe ich, gestützt auf den Umstand, dass bei der Fäulniss die gleichen Producte wie durch Alkali gebildet werden, in meiner Abhandluug „Ueber den chemischen Mechanismus der Fäulniss“ [1]) auseinandergesetzt.

Dass der fermentative Wasserstoff reducirend wirke, ist mir wohl bekannt. Nur bin ich mit Fitz einverstanden, dass es nicht richtig ist, dem Gährungswasserstoff so weitgehende Reductionswirkungen zuzuschreiben, wie dies von gewisser Seite geschieht. Nach Fitz [2]) führt Gährungswasserstoff Invertzucker in Mannit über, er reducirt Nitrate und führt Indigblau in Indigweiss über. Dagegen werden Sulfate von ihm nicht verändert, und was die angebliche Reduction von Milchsäure zu Propionsäure anbelangt, so wird zur Widerlegung die Thatsache angeführt, dass bei der reinen Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes keine Spur Propionsäure gebildet wird.

Aus allem Vorhergegangenen ist ersichtlich, dass ich die Arbeit Hoppe-Seyler's weder zu deuten, noch misszudeuten nöthig hatte; denn abgesehen von der an und für sich interessanten Thatsache, dass Palladiumwasserstoff den Sauerstoff activ macht, enthält sie sonst weder viel Neues noch Richtiges. Allerdings sagt Hoppe-Seyler, dass nicht allein der nascirende Wasserstoff unter allen Verhältnissen die Fähigkeit habe, Sauerstoff in Activität zu versetzen, sondern es sei anzunehmen, dass auch andere Stoffe, welche mit Begierde den indifferenten Sauerstoff sich anzueignen vermögen, dieselbe Wirkung ausüben. Als solche Stoffe führt er Phosphor, alkalische Pyrogallollösung und das Natrium an. Herr Baumann bemerkt noch dazu, „die Nachfolger Hoppe-Seyler's auf diesem Untersuchungsgebiete

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 105.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 480.

werden die Zahl dieser Stoffe ohne grosse Mühe noch wesentlich vergrössern können." Er hätte eigentlich noch hinzufügen sollen, dass die Vorgänger Hoppe-Seyler's, wahrscheinlich auch ohne grosse Mühe, dies bereits gethan haben; denn ausser den oben genannten Autoren haben bekanntlich noch Schönbein, Löw, Schär, Fudakowski, Berthelot u. A. gezeigt, dass eine grosse Anzahl organischer Körper existirt, welche die Eigenschaft besitzen, bei langsamer Oxydation die Sauerstoffmoleküle in Atome zu spalten.

Da aber weder Phosphor, noch alkalische Pyrogallollösung oder Natrium im Thierkörper vorkommen und die Bildung des nascirenden Wasserstoffs in lebendigen Geweben zum Mindesten sehr problematisch ist, so bin ich noch immer der Ansicht, dass zur Erklärung, auf welche Weise in den Geweben Sauerstoff activ gemacht wird, es hauptsächlich auf die nicht grosse Mühe ankam, solche Stoffe und die Bedingungen aufzufinden, welche den Sauerstoff activ machen und welche im Thierkörper vorkommen. Dies ist durch die Arbeiten Radziszewski's[1]) geschehen. Er hat zuerst mit Sicherheit nachgewiesen, dass während des Leuchtens, sowie überhaupt während sehr langsamer oder stürmischer Oxydation Spaltung der Sauerstoffmoleküle stattfindet und die Phosphorescenz auf langsamer Oxydation durch den activen Sauerstoff beruht. Er hat ferner gezeigt, dass die so oft in lebendigen Organismen angetroffenen Körper, wie Lecithin, Fette, Protagon, Cholesterin, Spermacet, Wachs, Gallensäuren, Traubenzucker u. a. m. bei Gegenwart von freiem Alkali den Sauerstoff activ machen. Da aber anorganische Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Magnesia und selbst Kaliumcarbonat in grösserer Menge weder in lebendigen, noch in todten Organismen vorkommen, so stellte er sich die Aufgabe, solche Basen auszufinden, die entweder stets in den lebendigen Organismen vorkommen, oder wenigstens in gewissen Fällen darin entstehen können. Er fand, dass Neurin, sowie die Basen von der allgemeinen Formel

[1]) Ann. Chem. Pharm. **203**, 305.

R_4-N-OH die oben erwähnten unorganischen Basen vollständig zu ersetzen im Stande sind.

Durch die Untersuchungen Radziszewski's wissen wir, dass es eine allgemeine Eigenschaft oxydirbarer organischer Verbindungen ist, bei Gegenwart von Alkali, das Molekül des indifferenten atmosphärischen Sauerstoffs in seine Atome zn spalten. Damit ist eine breite Grundlage für weitere Forschungen über die physiologische Oxydation gegeben. Es eröffnet sich die Aussicht, dass wir ausserhalb des Organismus die physiologische Oxydation in allen Phasen werden nachahmen können. Bekanntlich werden einige aromatische Substanzen und namentlich aromatische Kohlenwasserstoffe im Thierkörper in der Weise oxydirt, wie wir dies ausserhalb desselben durch die gewöhnlichen Oxydationsreagentien nicht nachahmen können. Nach brieflicher Mittheilung von Prof. Radziszewski liefert Benzol, mit Natriumhydroxyd und Luft geschüttelt, reines Phenol. Unter den gleichen Bedingungen geben Toluol und Aethylbenzol Benzoësäure, Mesitylen Mesitylensäure. Die interessanteste Beobachtung betrifft das Camphercymol, das mit Natronhydrat oder Tetramethylammoniumoxydhydrat an der Luft geschüttelt, zu Cuminsäure oxydirt wird. Die Identität der Säure mit der aus Cuminaldehyd erhaltenen wurde durch Analysen der freien Säure, des Bariumsalzes und den Schmelzpunkt bestätigt. Die Oxydation aller dieser Kohlenwasserstoffe vollzog sich demnach hier genau so wie im Thierkörper.

Bern, im November 1880.

Ueber ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen;

von

Dr. Georg Grübler.

Seit der Beobachtung Maschke's[1]), dass das vor ihm von Hartig[2]) in Pflanzen aufgefundene krystallinische Eiweiss auch künstlich dargestellt werden könne, hat das Erscheinen verschiedener chemischer Arbeiten über Pflanzeneiweiss Zeugniss von dem wachsenden Interesse an genauerer Kenntniss dieses Körpers abgelegt. Maschke's Verfahren bestand in Ausziehen der Proteïnkörner von Paranüssen mit Wasser bei 40°—50°, Filtriren und Abdampfen des erhaltenen Auszuges bei derselben Temperatur bis zur Krystallisation. Die erhaltenen Eiweisskrystalle beschreibt Maschke als meist sechsseitige, dicke Täfelchen, welche das Licht stark reflectirten und aus einer Verbindung von Caseïn mit einer Säure bestehen sollten.

Nach ihm untersuchte Nägeli[3]) eingehend die physikalischen Eigenschaften der Proteïnkrystalle und nannte letztere in Ermangelung verschiedener, für Krystalle charakteristischer Merkmale, Krystalloide, während Hofmeister[4]) für die Bezeichnung „Krystall" eintrat.

Das erste, speciell Untersuchungen pflanzlicher Eiweisskörper behandelnde, grössere Werk verdanken wir Ritthausen.[5]) Dieser hat jedoch krystallinisches pflanzliches Eiweiss nicht besonders berücksichtigt.

1876 veröffentlichte Sachsse[6]) die Resultate seiner Untersuchungen über Paranusskrystalloide, und nimmt die

---

[1]) Dies. Journ. **74**, 436. — Botan. Zeitg. 1859, S. 409.

[2]) Botan. Zeitg. 1855, S. 881.

[3]) Sitzungsber. d. Münch. Acad. 1862, **2**, 120.

[4]) Handb. d. physiol. Botanik **1**, 395 (1867).

[5]) Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen. Bonn 1872.

[6]) Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. zu Leipzig. 1876.

Existenz eines phosphorsäurehaltigen Eiweisskörpers (Caseïns) in der Paranuss an. Sein in demselben Jahre erschienenes Werk[1]) enthält eine ausführliche Zusammenstellung der bis dahin auf dem Gebiete der Krystalloiduntersuchungen erzielten Resultate.

Ein Jahr später brachte Weyl[2]) in seiner Abhandlung auf Grundlage der Merkmale, welche Hoppe-Seyler zur Unterscheidung thierischer Eiweisskörper empfiehlt, eine Eintheilung der pflanzlichen, und bezeichnet danach das Eiweiss der Paranusskrystalle als ein Vitellin. Die von Maschke und Sachsse untersuchten Eiweisskörper hält er für Zersetzungsproducte, entstanden durch die Einwirkung des zur Darstellung angewendeten warmen Wassers auf das Vitellin der Proteïnkörner; ebenso verwirft Weyl die von Ritthausen benutzte Gewinnungsmethode von pflanzlichem Eiweiss mittelst sehr verdünnter Kalilauge, da diese nach ihm auf das genuine Eiweiss verändernd einwirkt. Da bei seiner Darstellungsweise die angeführten Fehler vermieden sind, so nimmt er an, dass nur seinen Verbrennungsanalysen ein reines Vitellin (trotz des gefundenen Aschegehaltes von 2,6 %) gedient habe; seine Analysen ergaben im Vergleich zu denen Sachsse's einen höheren C- und einen niederen S-Gehalt (berechnet für aschefreie Substanz). Die Resultate der Untersuchung gaben schliesslich Weyl Veranlassung, die Frage über die Existenz genuinen Caseïns verneinend zu beantworten.

In demselben Jahre erschien eine Mittheilung Schmiedeberg's[3]) über die Darstellung krystallinischer Verbindungen aus Pflanzeneiweiss durch Behandeln des letzteren mit Magnesia. Derselbe fällte den in der Wärme bereiteten, wässrigen Auszug der Proteïnkörner der Paranuss durch Einleiten von Kohlensäure, digerirte den Niederschlag mit wenig Magnesia bei 40° einige Zeit und dampfte die erhaltene, warm filtrirte

---

[1]) Die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubst. Leipzig 1876.

[2]) Beiträge zur Kenntniss thier. u. pflanzl. Eiweisskörper. Zeitschr. f. physiol. Chem. **1**, 72.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **1**, 205.

Lösung unter sorgfältigem Einhalten einer constanten Temperatur von 35°—40° ein, bis zum Erscheinen polyëdrischer Krystalle.

Die im folgenden Jahre von Barbieri[1]) veröffentlichte Arbeit über das Eiweiss der Kürbissamen war hauptsächlich gegen die Kritik Weyl's gerichtet und enthielt vergleichende Versuche über die Brauchbarkeit der Darstellungsmethoden pflanzlichen Eiweisses nach Ritthausen und Weyl, nebst analytischen Belegen; seine Versuche führen ihn zu dem Schlusse, dass beide Methoden identische Eiweisskörper liefern.

1879 veröffentlichte Ritthausen[2]) die Ergebnisse seiner eingehenden Untersuchungen über das Eiweiss von Ricinussamen; er erhält hierbei neben anderen Resultaten auch eine Bestätigung seiner bereits früher ausgesprochenen Vermuthung, dass gewisse Samen Eiweisskörper verschiedener Natur enthalten. Die von ihm analysirten Eiweisskörper seines Krystalloidmehles (zumeist octaëdrische Proteïnkrystalle enthaltend) zeichnen sich theils durch hohen Gehalt an Kohlenstoff (53,8%), theils durch hohen Stickstoffgehalt (18,43%) aus, während der geringe Aschengehalt nach ihm für die Reinheit der untersuchten Substanzen spricht.

Zu derselben Zeit erschien die Dissertation Schimper's[3]), welche sehr ausführliche Untersuchungen der morphologischen, physikalischen und anatomischen Eigenschaften der Proteïnkrystalle einer grossen Anzahl von Pflanzenarten enthält. Nach ihm gehören die Krystalle der Samen hauptsächlich in zwei Systeme, in die tetraëdrische Hemiëdrie des hexagonalen Systems und in die rhomboëdrische Hemiëdrie des hexagonalen Systems; er bezeichnet diese „organisirten" Krystalle als „Krystalloide".

Eine wesentliche Erleichterung der Darstellung krystallinischen Eiweisses erzielte Drechsel[4]) durch Anwendung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 102.
[2]) Pflüg. Archiv 19, Heft 1.
[3]) Inauguraldissert. Strassburg 1878.
[4]) Dies. Journ. [2] 19, 331.

der Alkoholdialyse. Bei diesem Verfahren wird der Eiweisslösung das Wasser durch eine Membran hindurch mittelst Alkohols sehr allmählich entzogen, die Krystallisation erfolgt sehr gleichmässig, und gewisse fremde Substanzen bleiben theils in der Mutterlauge gelöst, theils werden sie vom Alkohol aufgenommen. Drechsel stellte auf die erwähnte Weise die Magnesiaverbindung des Paranusseiweisses dar und bestimmte zuerst den Wasser- und Asche- resp. Magnesiagehalt derselben. Er fand einen Magnesiagehalt von 1,4%, und Wassergehalt von 13,8%, während die nach Schmiedeberg's Methode dargestellten Krystalle bei gleichem Magnesiagehalte nur 7,7% Wasser ergaben; andere unter Anwendung von verdünnter Natronlauge erhaltene Krystalle verloren 15,5% Wasser und hinterliessen als Asche 3,98% kohlensaures Natron.

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen ist es vor Kurzem endlich Herrn Prof. Drechsel gelungen, aus dem Eiweisse der Paranüsse Krystalle zu erhalten, die an Schärfe und gleichmässig guter Ausbildung der Krystallform nichts mehr zu wünschen übrig lassen. Das hierbei angewendete Verfahren bestand darin, eine in der Wärme gesättigte Lösung von Eiweiss in einer Salzlösung zu bereiten, welche dann bei sehr langsamem Erkalten das Eiweiss krystallinisch wieder ausschied. Da diese Methode einer allgemeinen Anwendung fähig schien, so habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Drechsel in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich im Folgenden beschreiben will.

Als Material für meine Untersuchungen wählte ich Kürbissamen, da dieselben nach den Angaben Barbieri's, sich durch einen hohen Gehalt an Proteïnkörnern auszeichnen. Behufs Gewinnung der letzteren folgte ich in der Hauptsache dem Verfahren von Maschke.

Kürbissamen wurden durch Schälen von ihrer äusseren, harten Hülle befreit, zu gröblichem Pulver zermahlen und daraus durch Schlämmen mit Oel und Petroleumäther die Proteïnkörner isolirt. Letztere setzten sich in der ölhaltigen Flüssigkeit bald zu Boden und konnten, nach Abgiessen der

überstehenden Flüssigkeit, durch wiederholtes Ausziehen mit Petroleumäther vom Oele befreit werden. Die letzten Spuren anhaftender fettartiger Substanz beseitigte ich durch längeres Behandeln mit gewöhnlichem Aether im Drechsel'schen Extractionsapparate; nach beendeter Extraction verjagte ich den Aether durch sofortiges Durchleiten eines trocknen Luftstromes bis zur völligen Trockne der Masse. Die Proteïnsubstanz stellte so ein feines, weisses, lockeres Pulver dar, welches unter dem Mikroskope nur wenig Zellreste oder amorphe Substanz neben einer grossen Menge von Proteïnkörnern erkennen liess; sie bildete das Ausgangsmaterial meiner weiteren Untersuchungen.

Ich suchte zunächst nach dem Verfahren, welches Schmiedeberg bei Darstellung seiner krystallinischen Eiweissverbindungen beschreibt, die gleichen Verbindungen aus der vorliegenden Proteïnsubstanz zu erhalten. Zu dem Zwecke digerirte ich die letztere mit der 6—8fachen Menge Wassers bei 40°, filtrirte warm und leitete in das klare, schwach bräunliche Filtrat einen Strom Kohlensäure. Es entstand nach anhaltendem Einleiten endlich eine milchige Trübung, die jedoch auch nach längerem Stehen der Flüssigkeit nur wenig Eiweissniederschlag lieferte; derselbe zeigte mikroskopisch die halb krystallinischen Formen, welche Sachsse[1]) an seinem, auf gleiche Weise aus Paranusseiweiss erhaltenen Niederschlage beschreibt. Der Niederschlag löste sich ebenfalls leicht in Chlornatrium und verdünntem Alkali, und schied aus der Lösung des ersteren bei Zusatz von Wasser Eiweiss amorph wieder aus.

Die Menge des erhaltenen Niederschlages war jedoch stets so gering, dass damit die Darstellung einer krystallinischen Eiweissverbindung nicht mit Vortheil auszuführen war.

Ich versuchte nun nach Drechsel's[2]) Verfahren aus dem concentrirten, wässrigen Auszuge der Proteïnsubstanz direct Krystalle zu erhalten, und brachte das klare Filtrat des Auszuges in einen Alkoholdialysator. Nach kurzem

[1]) Die Farbstoffe etc. der Pflanzen, S. 315.
[2]) Dies. Journ. [2] 19, 331.

Stehen erfolgte Ausscheidung krystallinischen Eiweisses, sowohl am Boden des Dialysators als körnige Masse, als an der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer zarten Krystallkruste; in beiden Fällen waren mikroskopisch polyëdrische Krystalle deutlich wahrzunehmen, welche stellenweise je nach ihrer Lage scharf begrenzte, scheinbar dreieckige Täfelchen darstellten. Die erhaltene Quantität an Eiweisskrystallen genügte aber auch in diesem Falle nicht zur Anstellung weiterer Versuche. Im Ganzen lieferten die wässrigen Auszüge dieser Proteïnsubstanz eine weit geringere Ausbeute an Eiweiss, als sich bei Benutzung der Paranüsse ergab. Letztere müssen daher einen in reinem Wasser weit leichter löslichen Eiweisskörper enthalten, oder einen grösseren Gehalt an löslichen Salzen, welche die Lösung des Eiweisses vermittelten, besitzen. Ich prüfte daher den schwach sauer reagirenden Auszug der Kürbissamenproteïnsubstanz auf seinen Salzgehalt. Nach Entfernung des Eiweisses mit Ammoniak versetzt, gab der Auszug einen Niederschlag von Phosphaten, während das Filtrat hiervon Kalisalze der Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthielt. Weitere Auszüge derselben Proteïnsubstanz enthielten bei geringerem Salzgehalte auch an Eiweiss nur noch minimale Mengen gelöst, obgleich die mikroskopische Besichtigung in der extrahirten Substanz noch einen fast unverändert grossen Reichthum an Proteïnkörnern erkennen liess; das Wasser war sonach ein höchst ungenügendes Lösungsmittel dieses Eiweisses.

Unter Anwendung des Weyl'schen Verfahrens digerirte ich hierauf die Proteïnsubstanz bei gewöhnlicher Temperatur mit 10proc. Chlornatriumlösung. Innerhalb 12 Stunden war bei öfterem Umrühren alles Eiweiss in Lösung gegangen und konnte letztere nun von dem aus Zellfasern und Globoïden bestehenden Bodensatze abfiltrirt werden. In das mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirte Filtrat trug ich Chlornatrium bis zur völligen Sättigung ein, wodurch eine bei längerem Stehen zunehmende, flockige Ausscheidung erfolgte, die auch bereits von Barbieri bemerkt und nach der Art des Ausscheidens für Myosin gehalten wurde. Die

Menge dieser ausgeschiedenen Substanz war hier ebenfalls nur gering, doch genügten die damit angestellten Versuche zu dem Beweise, dass hier Ausscheidung eines anderen Eiweisskörpers nicht vorlag. Der flockige Niederschlag, von der Lösung durch Filtration getrennt, blieb bei entsprechendem Zusatze von Wasser völlig unlöslich, ebenso in Alkali, löste sich jedoch leicht nach Zufügen von wenig Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren; unter dem Mikroskope zeigte er sich als aus sehr kleinen, durchsichtigen, krystallinischen Körnchen bestehend. Auf dem Platinbleche erhitzt, verkohlte er ohne Bildung von ammoniakalischen Dämpfen und hinterliess eine grosse Menge weisser, aus Magnesia bestehender Asche. Da auch die vorgenommene Prüfung auf Eiweiss ein negatives Resultat ergab, so lassen die erwähnten Eigenschaften die flockige Ausscheidung als zusammenhängende Massen von Globoïden erkennen, die infolge ihrer winzigen Grösse vermuthlich die Poren des Papiers beim Abfiltriren der Lösung passirt hatten. Durch nochmalige Filtration gelang es, die Lösung frei von dieser Masse zu erhalten, und wurde das klare Filtrat nunmehr durch Zusatz einer grösseren Menge Wassers gefällt. Der hierdurch erhaltene flockige Eiweissniederschlag war rein weiss und besass alle Eigenschaften des Weyl'schen Vitellins.[1]) Der Niederschlag wurde nach Abhebern der überstehenden Flüssigkeit durch Auswaschen mit destillirtem Wasser möglichst von Salzen befreit und zuletzt auf dem Filter gesammelt. Mit diesem Eiweisse wiederholte ich die Darstellung der krystallinischen Magnesiaverbindung und gelang es mir diesmal, im Alkoholdialysator eine grössere Menge krystallinischer Körner zu erhalten. Eine Analyse derselben ergab:

0,6252 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 110° 0,0742 Grm. Wasser = 11,86 % und hinterliessen nach dem Glühen 0,0052 Grm. Magnesiaasche = 0,94 % für Trockensubstanz.

Die Asche war schwach gelblich gefärbt, vermuthlich

[1]) In der ausgefällten salzhaltigen Flüssigkeit erhielt ich durch Kupfersalzlösung nochmals einen Niederschlag, welcher viel phosphorsaures Kupfer und gegen 60 % trocknes Eiweiss enthielt.

infolge geringen Eisengehaltes. Im Vergleiche hiermit ist der von Drechsel gefundene Magnesiagehalt der analogen Verbindung des Paranusseiweisses ungefähr um die Hälfte höher.

Bei weiterer Darstellung der noch folgenden krystallinischen Eiweissverbindungen befolgte ich das bereits angedeutete neuere Verfahren Drechsel's, da dieses bis jetzt vor allen anderen den Vorzug einer leichten und sicheren Erzielung gut ausgebildeter Krystalle bietet.

Bei Ausführung dieses Verfahrens vertheilt man frisch gefällten Eiweissniederschlag in wenig Wasser und setzt unter Erwärmen auf annähernd 40° allmählich so viel der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung zu, dass alles Eiweiss gelöst und die Flüssigkeit durchscheinend wird. Hierauf wird im Warmtrichter filtrirt und das völlig klare Filtrat einer möglichst langsamen Abkühlung überlassen. Nach Erkalten der Lösung auf ungefähr 6—8° hat sich der grösste Theil des Eiweisses am Boden und an den Wänden des Gefässes in meist mikroskopisch kleinen Krystallen ausgeschieden, während der mehr oder minder grosse Rest in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Nach dieser Methode gelang es mir, aus dem Eiweisse der Kürbissamen mittelst Chlornatriumlösung Krystalle zu erhalten, die eine deutlich ausgeprägte Krystallform besassen, die Form eines regulären Octaëders. Nicht immer jedoch war es möglich, nach dem angeführten Verfahren gleichmässig gut ausgebildete Krystalle darzustellen, und waren es namentlich noch zwei Uebelstände, welche sich zuweilen störend entgegenstellten. Diese bestanden in der doppelten Schwierigkeit, bei der langsamen Filtration der Eiweisslösung in der Wärme die Temperatur constant zu halten, und beim Lösen des Niederschlages das erforderliche Quantum an Salzlösung genau einzuhalten, resp. nicht zu überschreiten. Die Nichterfüllung dieser Bedingungen hatte im ersteren Falle eine nur kugelig-krystallinische, im zweiten Falle eine zu geringe oder auch gar keine Ausscheidung des Eiweisses zur Folge. Ich suchte daher die erwähnten Uebelstände bei

weiterer Darstellung zu umgehen und erreichte diesen Zweck endlich durch folgende Abänderung des Verfahrens.

Gut ausgewaschenen Eiweissniederschlag löste ich bei gewöhnlicher Temperatur in 20proc. Chlornatriumlösung, liess einige Zeit ruhig stehen und erhielt dann nach Filtration eine völlig klare Lösung. Diese versetzte ich mit so viel Wasser, dass eine milchige Trübung entstand, welche nach Erwärmen im Wasserbade auf etwa 30° wieder verschwand. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf nochmals mit Wasser von gleicher Temperatur versetzt, bis eine nur geringe Trübung sichtbar wurde, und wiederum bis zum Verschwinden der Trübung höher erwärmt (zumeist genügt hierbei eine Steigerung auf 40°—42°). Das Ganze wurde dann, wie früher, einer allmählichen Abkühlung überlassen. Die auf diese Weise dargestellten Krystalle sind zwar ebenfalls mikroskopisch klein, übertreffen jedoch meist die vorigen noch an Grösse und gleichmässig guter Ausbildung der Krystallform.

Die erhaltenen Krystalle waren im frischen Zustande weich und biegsam, liessen sich jedoch durch vorsichtiges Reiben mit einem Glasstabe von den Wänden des Gefässes ablösen und durch gelindes Schütteln auf eine Stelle vereinigen, so dass sie nach Abgiessen der Lauge leicht auf dem Filter gesammelt werden konnten. Der Krystallbrei wurde dann auf einen Saugtrichter gebracht, nach Absaugen der Lauge die Krystalle durch Aufgiessen von Wasser gewaschen und nach Durchsaugen von Alkohol und Aether im trocknen Luftstrome getrocknet. Aus der restirenden Lauge konnte durch nochmalige Behandlung mit Wasser noch eine geringe Menge von Krystallen erhalten werden, letztere waren jedoch meist kleiner und theilweise von undeutlicher Form. Die restirenden Laugen fand ich reich an Phosphorsäuresalzen und Eisen.

Eigenschaften der Eiweisskrystalle.

Die Krystalle stellen ein weisses Pulver dar, welches mit wenig Wasser angerührt, unter dem Mikroskope deutliche Octaëder erkennen lässt. Sie lösen sich getrocknet ebenfalls in neutralen Salzen und verdünntem Alkali, wenn

auch minder leicht als die feuchten Krystalle. In Wasser sind dieselben unlöslich und behalten auch bei längerer Berührung damit unverändert ihre Krystallform, während die frischen Krystalle sich bald trüben und allmählich in den amorphen Zustand übergehen.

Ueber weitere physikalische und krystallographische Eigenschaften der Krystalle hatte Herr Dr. Schimper in Strassburg die Güte, genauere Untersuchungen anzustellen, und schreibt er darüber Folgendes:

„Krystalle aus Kürbissamen.

Krystallsystem regulär.

Auftretende Formen: O, zum Theil untergeordnet $\infty O \infty$. Häufig Zwillinge nach dem Spinellgesetze, mit sehr verkürzter Zwillingsaxe.

Dem Krystallsysteme entsprechend sind die Krystalle völlig isotrop.

Imbibitionsfähigkeit und dadurch bedingte Aufquellung findet bei diesen Krystallen ebenfalls statt; behandelt man die Krystalle mit Alkohol und fügt Wasser hinzu, so sieht man unter dem Mikroskope das Aufquellen stattfinden, unter sehr merklicher Abnahme der Lichtbrechung; sie lagern Jod und Farbstoffe in beliebiger Menge ein. Bildung von Rissen bei Behandlung der trocknen Krystalle mit Wasser findet nicht statt, was wohl auf geringere Sprödigkeit zurückgeführt werden muss (übrigens soll bemerkt werden, dass bei den Krystallen aus Paranüssen die Erscheinung meist nur bei Individuen von bedeutenderer Grösse, als die der Kürbiskrystalle auftritt).

Die Krystalle aus Kürbissamen sind gegen Reagentien etwas resistenter als die aus den Paranüssen; ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen den natürlichen Krystallen des Paranusstypus und des Ricinustypus; die Löslichkeit in Ammoniak hört bei geringerer Verdünnung als für die der Paranuss bereits auf; eine verdünnte Jod-Jodkaliumlösung bewirkte Auflösung der Paranusskrystalle, nicht die der Kürbiskrystalle. Gegen Kali und Säuren scheinen sie sich gleich zu verhalten, diese Reagentien bewirken, sowie Am-

moniak, bei hinreichender Verdünnung ein Zersplittern. Die künstlichen Kürbiskrystalle unterscheiden sich, von den natürlichen äusserlich nur durch viel vollkommenere Ausbildung; die Krystallformen sind dieselben. Das Verhalten der natürlichen Kürbiskrystalle habe ich wenig eingehend untersucht, da ihre schlechte Ausbildung sie zu wenig geeigneten Untersuchungsobjecten macht. Ich glaube indess, dass in Bezug auf die Quellbarkeit ein ähnlicher Unterschied besteht, wie zwischen künstlichen und natürlichen Paranusskrystallen; die natürlichen Kürbiskrystalle quellen in Säuren und Alkalien viel stärker auf, als die künstlichen."

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Dr. Schimper für diese Mittheilungen meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Die in vielen Punkten herrschende Uebereinstimmung der Eigenschaften der natürlichen und der künstlichen Eiweisskrystalle, namentlich aber die gleiche Krystallform beider sprechen dafür, dass das Eiweiss der künstlichen Krystalle das unveränderte der natürlichen ist, demnach das zur Gewinnung benutzte Verfahren eine wesentliche Zersetzung des genuinen Eiweisses nicht befürchten lässt.

Dass die Krystalle wirklich aus Eiweiss bestanden, bewiesen ausser dem angeführten Verhalten gegen Salzlösungen und Wasser, die angestellten Eiweissreactionen (nach Millon, Scherer, Einwirkung von Kupferlösung), welche sämmtlich ein positives Resultat ergaben. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche bräunte sich anfangs die Substanz unter Entweichen von Ammoniak, blähte sich stark auf und gab unter Entwicklung des charakteristischen Geruches nach verbranntem Horn und brennbarer Gase eine sehr poröse, leichte Kohle, welche nach dem Glühen eine nur minimale Menge Asche von meist graugrüner Farbe hinterliess.

Weitere Untersuchungen der Krystalle erstreckten sich auf deren Wassergehalt und den Coagulationspunkt der Lösung.

Der Wassergehalt der Krystalle war wegen der Hygroskopicität derselben nur annähernd festzustellen; er variirte, je nach der Dauer des zum Trocknen der frischen

Krystalle erfolgten Durchleitens trockner Luft, zwischen 9 bis 14 Proc. Ich habe deshalb eine Norm für den Wassergehalt in der Weise zu erhalten gesucht, dass ich die lufttrockne Substanz im Exsiccator über Chlorcalcium bis zum constanten Gewichte trocknete und dann den beim Erwärmen auf 110° noch weiter eintretenden Verlust ermittelte und procentisch berechnete.

Menge der angewendeten Substanz.	Verlust im Exsiccator.	% H_2O	Verlust bei 110°.	% H_2O	Gesammtverlust %
0,6260	0,0290	4,63	0,0355	5,67	10,30
1,0047	0,0860	8,56	0,0552	5,49	14,05
0,3345	0,0140	4,22	0,0175	5,22	9,44
1,0390	0,0600	5,77	0,0505	4,86	10,63

Aus diesen Zahlen ergiebt sich als mittlerer Werth 5,31 % Wassergehalt der im Exsiccator getrockneten Eiweisskrystalle.

Beim Stehen der Trockensubstanz an der Luft stieg der Wassergehalt in kurzer Zeit wieder bis auf 9—10 % und nahm dann, je nach dem Feuchtigkeitsgrade der umgebenden Luft, nur noch sehr allmählich und wenig zu.

Angewendet lufttrockne Substanz.	Trockensubstanz bei 110°.	Wasserverlust %.	Gewicht nach Stehen an der Luft.	Zunahme %.
0,6260	0,5615	10,30	0,6245	10,08
0,4250	0,3905	8,12	0,4325	9,71
0,9960	0,8930	10,34	0,9935	10,11

Der durchschnittliche Wassergehalt des lufttrocknen krystallinischen Eiweisses würde demnach etwa 10 % betragen und vermindert sich derselbe an trockner Luft auf ungefähr die Hälfte (5,31 %).

Bei Bestimmung der Coagulationstemperatur zog ich zugleich den Salzgehalt der Eiweisslösung in Berücksichtigung; bei der Ausführung benutzte ich Capillarröhrchen und verfuhr nach Art der Schmelpunktbestimmung, indem die

deutlich eintretende Trübung der Eiweisslösung innerhalb der Capillare als Zeichen der Coagulation angenommen wurde.

Eine Lösung des Eiweisses in einer Lösung
von 1 Gew.-Thl. NaCl und 3 Thln. Wass. trübte sich bei 95°,
„ 1 „ „ „ 6 „ „ „ „ „ 88°,
„ 1 „ „ „ 9 „ „ „ „ „ 81°,
„ 1 „ „ „ 12 „ „ „ „ „ 78°.

Mit der Zunahme der Concentration der als Lösungsmittel des Eiweisses dienenden Salzlösung erhöht sich sonach entsprechend der Temperaturgrad der Coagulation, eine Beobachtung, welche mit den Resultaten anderer derartiger Bestimmungen in directem Widerspruche steht.

Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien.

Die leichte Veränderlichkeit des frisch dargestellten Eiweisses ist schon seit längerer Zeit Gegenstand von Untersuchungen, doch differiren die Angaben über den Grad der Empfindlichkeit bei Einwirkung von Agentien nicht unbeträchtlich.

Im Anschluss an die vergleichenden Arbeiten Barbieri's über die Brauchbarkeit der Darstellungsmethoden von Eiweiss nach Ritthausen und Weyl habe ich mich bestrebt, den bereits von Barbieri erbrachten Beweisen einen neuen hinzuzufügen, indem ich aus dem nach beiden Methoden erhaltenen Eiweisse die beschriebenen Krystalle darzustellen versuchte. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen der Proteïnsubstanz je mit verdünnter Kalilauge (1:1000) und mit 10proc. Chlornatriumlösung extrahirt und die erhaltenen Lösungen gefällt, im ersten Falle durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure, im zweiten durch Zusatz von Wasser. Die erhaltenen Niederschläge wurden gut ausgewaschen und dann unter Erwärmen in Chlornatriumlösung gelöst; nach dem Erkalten hatten beide Lösungen Krystalle ausgeschieden, welche übereinstimmend die octaëdrische Krystallform besassen. Ebenso zeigten die Krystalle beider Darstellungsweisen ein analoges Verhalten in ihrer Löslichkeit in Salzen und verdünntem Alkali, sowie bezüg-

lich der Fällbarkeit durch Wasser, resp. Säuren. Diese völlige Gleichartigkeit der erhaltenen Producte zeigt deutlich, dass bei vorsichtiger Anwendung von Ritthausen's Verfahren ein unzersetztes Eiweiss erhalten werden kann, und widerlegt die gegentheilige Behauptung Weyl's.

Beweise für die hohe Empfindlichkeit des frisch gefällten Eiweisses gegen freie Alkalien oder Säuren erhielt ich aber durch folgende Versuche, deren Mittheilung vielleicht nicht ohne Interesse ist.

Bei den verschiedenen Eiweissfällungen nach der Weyl'schen Methode machte ich die Wahrnehmung, dass der erhaltene Niederschlag, je nachdem er mit reinem destillirten, oder mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgefällt worden war, Verschiedenheiten in seinen physikalischen Eigenschaften zeigte. Denn während sich der durch Fällung mit destillirtem Wasser erhaltene, sehr feinflockige, durchscheinende Niederschlag leicht und völlig wasserhell in Chlornatriumsolution löste und deutlich ausgeprägte Krystalle lieferte, war der mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgefällte Niederschlag grobflockig, löste sich, wenn er zum Absetzen einige Zeit unter Wasser gestanden hatte, nicht mehr vollständig in Chlornatriumlösung und gab keine octaëdrischen Krystalle, sondern nur undeutlich krystallinische, rundliche Gebilde. Die Ursache dieser Erscheinung konnte sowohl in der zersetzenden Einwirkung der freien Kohlensäure gesucht werden, als auch in der Unreinheit des betreffenden Niederschlages, infolge beigemengter, fremder Substanzen, welche durch Einfluss des kohlensäurehaltigen Wassers mit ausgefällt worden waren. Zur Entscheidung dieser Frage theilte ich einen, durch Fällung mit destillirtem Wasser erhaltenen Eiweissniederschlag in zwei gleiche Theile, rührte den einen mit destillirtem, den anderen mit kohlensäurehaltigem Wasser an und liess Beides in der Kälte über Nacht stehen. Eine am anderen Morgen vorgenommene Prüfung beider Niederschläge auf ihre Eigenschaften ergab genau wieder die bereits erwähnten Verschiedenheiten und constatirte damit die Einwirkung freier Kohlensäure auf das ursprüngliche Eiweiss.

Den Einfluss verdünnter caustischer Alkalien unter-

suchte ich ebenfalls, und machte sich hier namentlich die Höhe der Temperatur geltend. Dies bewies sowohl die später noch zu erwähnende Fähigkeit äusserst verdünnter, wässriger Kalk- und Magnesialösungen (1:50,000), bei wenig höherer Temperatur relativ grosse Mengen Eiweiss in Lösung zu erhalten, als auch die bei Zimmertemperatur wiederholte Darstellung von Eiweiss nach dem Verfahren Ritthausen's; es war dann das erhaltene Eiweiss nicht mehr ohne starken Rückstand in Chlornatriumlösung löslich und hatte seine Eigenschaft, Krystalle zu bilden, vollständig eingebüsst. Blieb eine Lösung des Eiweisses in Kalilauge der angegebenen Verdünnung ca. zwei Tage bei 10—12° stehen, so war die beginnende Zersetzung durch Bildung von Ammoniak zu erkennen, welches, wenn auch in geringer Menge, durch Nessler'sches Reagens nachgewiesen werden konnte. Neutrale Alkalisalze halten bekanntlich das Eiweiss auch bei höherer Temperatur lange Zeit unverändert gelöst und verdient in dieser Hinsicht die Weyl'sche Methode der Vitellindarstellung, deren auch ich mich behufs Gewinnung des Eiweisses bediente, den Vorzug.

Nach Darstellung des krystallinischen Eiweisses mittelst Chlornatrium prüfte ich auch das Verhalten anderer Salze in dieser Beziehung und fand, dass die meisten der in Wasser löslichen, neutralen Salze frisch gefälltes Eiweiss in Lösung bringen, jedoch nur die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden das Eiweiss krystallinisch wieder ausschieden.

Ich erhielt Eiweisskrystalle, und zwar durchgängig in Octaëdern, aus Lösungen von:

Essigsaurem, salpetersaurem und phosphorsaurem Natron, Brom- und Jodkalium, Chlorammonium und oxalsaurem Ammon, Chlorbarium und Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, gelbem Blutlaugensalz.

Ein besonderes Verhalten zeigten hierbei die Kalksalze insofern, als das Eiweiss in den Lösungen derselben nicht, wie bei anderen Salzen, wasserhell, sondern nur trübe und unter Hinterlassen eines geringen Rückstandes löslich war.

Was die qualitative Untersuchung der Aschen dieser Eiweisskrystalle anlangt, so fand ich im Wesentlichen die

bereits bekannten Bestandtheile, wie Eisen, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, immer jedoch noch das beim Lösen des Eiweisses verwendete Salz. Von den mehrfach ausgeführten qualitativen Analysen halte ich, um Wiederholungen zu vermeiden, die Mittheilung einer derselben für genügend; einige Angaben über den Procentgehalt der Eiweisskrystalle (sämmtlich aus Chlornatriumlösung erhalten) an Asche lasse ich vorausgehen.

1,0078 Grm. lufttr. Subst. (= 0,8717 Grm. Trockensubst.) gaben 0,0030 Grm. Asche = 0,34 % für Trockensubst.

1,0047 Grm. lufttr. Subst. (= 0,8635 Grm. Trockensubst.) gaben 0,0023 Grm. Asche = 0,26 % für Trockensubst.

1,0240 Grm. lufttr. Subst. (= 0,9140 Grm. Trockensubst.) gaben 0,0015 Grm. Asche = 0,16 % für Trockensubst.

Die Asche wurde nach Verkohlen des Eiweisses meist schon nach kurzem Glühen kohlefrei erhalten, und deshalb die Aschebestimmungen direct auf diese Weise ausgeführt.

Die Farbe dieser Aschen war häufig mehr oder weniger grünlich; der wässrige Auszug der Asche reagirte alkalisch infolge Gehaltes an kohlensaurem Alkali. In concentrirter Salzsäure löste sich die Asche völlig auf und gab nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure die Lösung mit essigsaurem Natron einen Eisenniederschlag, in welchem sich durch molybdänsaures Ammon Phosphorsäure nachweisen liess. In dem Filtrate des Eisenniederschlages entstand nach Zusatz von oxalsaurem Ammon eine schwache Trübung durch Spuren von Kalk, nach Zufügen von Salmiak, phosphorsaurem Natron und Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Eine bei letzterer Fällung meist schwach hervortretende Blaufärbung deutete auf Kupfergehalt; es wurden deshalb die Aschen noch speciell auf die Gegenwart von Kupfer geprüft, und letzteres durch Schwefelwasserstoff und gelbes Blutlaugensalz als Aschenbestandtheil positiv nachgewiesen.[1])

[1]) Da (nach Bunsen's Versuchen) das Kupfer möglicherweise erst infolge Anwendung eines Messing-Gasbrenners der Asche beim Glühen zugeführt sein konnte, so veraschte ich andere Mengen Eiweiss unter Anwendung eines gläsernen Brenners, erhielt jedoch dasselbe Resultat.

Um zu ermitteln, welcher Art die Betheiligung der Salze bei Lösung und Krystallisation des Eiweisses sei, führte ich die nun folgenden Untersuchungen aus:

Zunächst bestimmte ich in den Eiweisskrystallen quantitativ den Gehalt desjenigen Salzes, mit dessen Hülfe das Eiweiss krystallinisch erhalten worden war; dabei ist es vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass bei einem Gesammtaschengehalte von 0,2 — 0,3 % die erhaltenen Zahlen Anspruch auf absolute Genauigkeit natürlich nicht machen können. Den Mittheilungen der Ergebnisse dieser Analysen habe ich zugleich die Resultate der Elementaranalysen (soweit solche ausgeführt wurden) des betreffenden Eiweisses beigefügt.

Eiweisskrystalle aus Chlornatriumlösung.

A. Chlorbestimmung.

Das zu prüfende Eiweiss[1]) wurde in einer geräumigen Platinschale mit Hülfe von wenig reinem kohlensauren Natron in Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und bei allmählicher Steigerung der Hitze verkohlt. Die Kohle wurde wiederholt mit Wasser extrahirt, die vereinigten Auszüge in einer Platinschale auf ein kleines Volumen verdampft, filtrirt, mit wenig reiner Salpetersäure angesäuert und in dieser Flüssigkeit durch Silberlösung ein weisser Niederschlag erhalten. Letzterer konnte zum Theil auch aus Cyansilber bestehen, da beim Verkohlen des Eiweisses die Bildung von Cyanverbindungen nicht ausgeschlossen war; es wurde deshalb der Silberniederschlag mit wenig verdünnter Salzsäure digerirt, um vorhandenes Cyan an Blausäurebildung zu erkennen. Die letztere war jedoch weder durch Geruch, noch als Berlinerblau nachzuweisen. Der Niederschlag be-

[1]) Diese Eiweisskrystalle, wie die der folgenden Untersuchungen, waren vorher mit Wasser so lange ausgewaschen worden, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr auf Alkalisalz reagirte. Eine Zersetzung des Eiweisses durch das Behandeln mit Wasser war nicht zu bemerken, da die Eiweisskrystalle nach wie vor ihre Krystallform gut erhalten zeigten.

stand demnach nur aus Chlorsilber; er wurde nach dem Auswaschen auf ein Filter gebracht, getrocknet, mit dem Filter verbrannt und im Porzellantiegel schwach geglüht. Nach dem Glühen wurde er nochmals mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt und wieder geglüht.

1,1002 Grm. Subst. = 0,9825 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0014 Grm. AgCl = 0,0004 Grm. Cl = 0,04 % für Trockensubst.

B. Natronbestimmung.

Eiweiss wurde verkohlt, und die Kohle wiederholt mit heissem Wasser extrahirt, filtrirt, auf einem Uhrglase zur Trockne verdampft, gewogen und als kohlensaures Salz berechnet. Nach der Gewichtsbestimmung prüfte ich das Salz auf Natron; nach Behandeln mit Salzsäure erhielt ich Würfel von Chlornatrium; der Flamme ertheilte das Salz eine intensive Gelbfärbung.

1,0240 Grm. Substanz = 0,9140 Grm. Trockensubst. gaben 0,0016 Grm. Na_2CO_3 = 0,0009 Grm. Na_2O = 0,1 % Na_2O = 0,07 % Na.

Danach würde die Trockensubstanz dieser Eiweisskrystalle enthalten haben:

Chlor	0,04 %
Natrium	0,07 „

Im Vergleiche zum krystallinischen prüfte ich auch das amorphe, nach Weyl's Methode gefällte Eiweiss; dasselbe war ebenfalls entsprechend gut ausgewaschen worden.

Chlorbestimmung: 0,9610 Grm. Subst. = 0,8650 Grm. Trockensubst. gaben 0,0012 Grm. AgCl = 0,00035 Grm. Cl = 0,04 % Cl.

Natronbestimmung: 1,7925 Grm. Substanz = 1,5995 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0022 Grm. Na_2CO_3 = 0,0013 Grm. Na_2O = 0,09 % Na_2O = 0,06 % Na.

Elementaranalyse des Eiweisses.

Die Substanz mischte ich in Berücksichtigung ihres Schwefelgehaltes mit chromsaurem Blei, lagerte zwischen Kupferoxyd ein und verbrannte bei vorgelegten Kupferspiralen, zuletzt unter Zuleiten eines Sauerstoffstromes.

Den Stickstoff bestimmte ich volumetrisch nach Dumas,

unter Benutzung von Magnesit zur Erzeugung der Kohlensäure.

Der Wassergehalt der Substanz wurde aus dem Gewichtsverluste bei 110° berechnet.

Das über die Bestimmung der Bestandtheile hier Gesagte gilt zugleich für die Elementaranalysen der weiterhin noch zu beschreibenden Eiweisskrystalle.

Eiweisskrystalle der Chlornatriumlösung.

Wasser- und Aschebestimmung:

0,9145 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0740 Grm. Wasser = 8,1 %, die erhaltenen

0,8405 Grm. Trockensubst. gaben 0,0015 Grm. Asche = 0,18 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,3390 Grm. Subst. = 0,3116 Grm. Trockensubst. gaben:
0,2036 Grm. H_2O = 0,02262 Grm. H = 7,25 % H.
0,6080 „ CO_2 = 0,1658 „ C = 53,21 „ C.

0,3150 Grm. Subst. = 0,2895 Grm. Trockensubst. gaben:
0,1887 Grm. H_2O = 0,020966 Grm. H = 7,24 % H.
0,5650 „ CO_2 = 0,1541 „ C = 53,23 „ C.

0,2840 Grm. Subst. = 0,2610 Grm. Trockensubst. gaben:
0,1684 Grm. H_2O = 0,01872 Grm. H = 7,17 % H.
0,5090 „ CO_2 = 0,1388 „ C = 53,19 „ C.

Schwefelbestimmung:

1,2888 Grm. Subst. v. 12,5 % Wassergeh. = 1,1124 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0865 Grm. $BaSO_4$ = 0,01189 Grm. S = 1,06 % S.

0,4478 Grm. Subst. = 0,3918 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0298 Grm. $BaSO_4$ = 0,00409 Grm. S = 1,08 % S.

Stickstoffbestimmung:

0,2420 Grm. Subst. v. 9,71 % Wassergeh. = 0,2185 Grm. Trockensubstanz gaben 35,6 Ccm. N bei 15,6° und 769,0 Mm. Bar. = 0,04207 Grm. N = 19,25 % N.

0,1875 Grm. Subst. v. 7,80 % Wassergeh. = 0,1728 Grm. Trockensubstanz gaben 29,0 Ccm. N bei 16° und 745,0 Mm. Bar. = 0,03316 Grm. N = 19,19 % N.

Tabelle der procentischen Werthe.

Analyse.	I.	II.	III.	Mittelwerthe.
C	53,21	53,23	53,19	53,21
H	7,25	7,24	7,17	7,22
N	19,25	19,19	—	19,22
S	1,06	1,06	—	1,07
O	—	—	—	19,10
Asche	0,18	0,18	0,18	0,18
				100,00

Eiweisskrystalle aus Lösung von schwefelsaurer Magnesia.

Die Darstellung dieser Krystalle war derjenigen mittelst Chlornatriumlösung gleich, doch erschienen mir die hier erhaltenen Eiweisskrystalle grösser als die vorigen, und, nach dem Aschengehalte zu schliessen, leichter rein zu erhalten; Krystallform ebenfalls octaëdrisch; der Aschengehalt betrug etwas über 0,1 Procent:

a) 1,0070 Grm. Subst. verloren bei 110° 0,0917 Grm. Wasser = 9,1 %; die erhaltenen 0,9153 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0013 Grm. Asche = 0,14 %.

b) 1,2050 Grm. Subst. verloren bei 110° 0,1145 Grm. Wasser = 9,5 %; die erhaltenen 1,0905 Grm. Trockensubstanz gaben 0.0015 Grm. Asche = 0,13 %.

Die Aschen waren rein weiss und wollig voluminös; sie lösten sich vollständig in Salzsäure und liessen in dieser Lösung Spuren von Eisen und Phosphorsäure nachweisen.

Die Asche der Substanz b) prüfte ich quantitativ auf den Magnesiagehalt. Behufs dessen stellte ich die salzsaure Lösung dieser Asche dar, fällte in dieser durch essigsaures Natron die vorhandene Spur phosphorsäurehaltigen Eisens und versetzte das Filtrat hiervon zur Ausscheidung der Magnesia nach Zufügen von Salmiak und phosphorsaurem Natron mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag der phosphorsauren Ammon-Magnesia ergab nach dem Glühen:

0,0034 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0012 Grm. MgO = 0,11 Grm. für Trockensubstanz.

Bestimmung von Schwefelsäure und Magnesia dieser Eiweisskrystalle.

A. Bestimmung der Schwefelsäure.

1,8707 Grm. Subst. (= 1,7024 Grm. Trockensubst.) wurden durch Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser in eine klare Lösung von Syntonin verwandelt, und letztere heiss mit wenig Chlorbariumlösung versetzt. Die hierdurch entstandene Trübung zeigte die Bildung von schwefelsaurem Baryt an, der sich nach mehrtägigem Stehen allmählich zu Boden setzte. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde hierauf durch ein kleines Filter gegossen, zuletzt der Barytniederschlag auf das Filter gespült, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Ich erhielt

0,0102 Grm. $BaSO_4$ = 0,0035 Grm. SO_3 = 0,20 % SO_3 für Trockensubstanz.

B. Magnesiabestimmung.

Die als Filtrat vom schwefelsauren Baryt erhaltene Syntoninlösung wurde sammt Waschwasser zur Trockne verdampft, der Rückstand verkohlt, die Kohle mit heissem, salzsäurehaltigen Wasser mehrmals extrahirt und die vereinigten Auszüge auf ein kleines Volumen verdampft. Der in letzterem noch enthaltene Baryt wurde durch Schwefelsäurezusatz entfernt und das Filtrat hiervon bis fast zur Trockne eingedampft. Die concentrirte wässrige Lösung des Rückstandes gab, erst mit Weinsäure, dann mit Salmiak, phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Aus diesem erhielt ich nach dem Glühen:

0,0064 Grm. $2MgO\,PO_5$ = 0,0023 Grm. MgO = 0,13 % MgO für Trockensubstanz.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen procentischen Werthe für MgO und SO_3 ergiebt annähernd die Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia:

Gefunden:			Berechnet:		
MgO:	13	Thle.	MgO:	10	Thle.
SO_3:	20	„	SO_3:	20	„
	33	Thle.		30	Thle.

Elementaranalysen.

Wasser- und Aschebestimmung.

1,2050 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,1145 Grm. Wasser = 9,50 %; die erhaltenen 1,0905 Grm. Trockensubst. gaben 0,0015 Grm. Asche = 0,13 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,5530 Grm. Subst. = 0,5005 Grm. Trockensubst. gaben:
0,3162 Grm. H_2O = 0,03514 Grm. H = 7,02 %.
0,9785 „ CO_2 = 0,2669 „ C = 53,32 „
0,4445 Grm. Subst. = 0,4022 Grm. Trockensubst. gaben:
0,2523 Grm. H_2O = 0,02804 Grm. H = 6,97 %.
0,7880 „ CO_2 = 0,2104 „ C = 53,27 „

Stickstoffbestimmung:

0,2905 Grm. Subst. = 0,2628 Grm. Trockensubst. gaben 43,0 Ccm. N bei 14,2° und 747.5 Mm. Bar. = 0,0497 Grm. N = 18,89 %.

0,2550 Grm. Subst. = 0,2306 Grm. Trockensubst. gaben 38,5 Ccm. N bei 17,8° und 746,0 Mm. Bar. = 0,0436 Grm. N = 18,90 %.

0,2245 Grm. Substanz (von 10,11 % Wassergeh.) = 0,2019 Grm. Trockensubstanz gaben 32,5 Ccm. N bei 10,7° und 757,5 Mm. Bar. = 0,03856 Grm. N = 19,10 % N.

Schwefelbestimmung:

0,6360 Grm. Substanz = 0,5750 Grm. Trockensubst. gaben 0,0411 Grm. $BaSO_4$ = 0,06616 Grm. S = 1,14 % S.

0,6695 Grm. Substanz = 0,6019 Grm. Trockensubst. gaben 0,0490 Grm. $BaSO_4$ = 0,0673 Grm. S = 1,12 % S.

Procentische Werthe für Trockensubstanz.

	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.	Mittelwerthe.
C	53,32	53,27	—	53,29
H	7,02	6,97	—	6,99
N	18,89	18,90	19,10	18,99
S	1,14	1,12	—	1,13
O	—	—	—	19,47
Asche	0,13	0,13	—	0,13
				100,00

Eiweisskrystalle der Chlorammoniumlösung.

Für die Gewinnung dieses krystallinischen Eiweisses gilt im Allgemeinen das bisher darüber Gesagte, ebenso über

Krystallform und Eigenschaften. Dass der Aschegehalt etwas geringer gefunden wurde, rührt wohl daher, dass das an der Eiweisskrystallisation betheiligte Salz ein in der Hitze flüchtiges war.

0,9333 Grm. Substanz = 0,8265 Grm. Trockensubst. gaben 0,0008 Grm. Asche = 0,09 %.

Die Asche besass eine schwarzbraune Farbe und bestand zum grössten Theile aus Kupferoxyd, neben Spuren von Eisen und Phosphorsäure.

Beim Veraschen der Substanz im bedeckten Platintiegel bildete sich kurz vor Beginn der Verbrennung an Deckel und Wänden des Platintiegels ein schwacher, weisser Beschlag, der sich in Wasser leicht löste und nach Verdampfen der Lösung zur Trockne sich bei stärkerem Erhitzen wieder verflüchtigte; der Beschlag bestand demnach vermuthlich aus dem Chlorammonium des Eiweisses.

Einen weiteren Beweis für den Chlorammoniumgehalt dieses Eiweisses erhielt ich durch folgenden Versuch:

Eine bestimmte Gewichtsmenge des trocknen krystallinischen Eiweisses wurde in einer kleinen Schale in wenig Chlornatriumlösung gelöst, dann mit 0,1proc. Kalilauge versetzt, und die Schale bedeckt mit einer gut schliessenden Glasplatte, an deren innerer Seite sich ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure befand. Mit einer gleich grossen Menge salmiakfreien Eiweisses wurde ebenso verfahren, um hierdurch ein Vergleichsobject der Einwirkung der Kalilauge auf reines Eiweiss zu haben. Beide Schälchen wurden in einem kalten, ammoniakfreien Raume aufbewahrt. Nach Verlauf eines Tages wurde die Schwefelsäure beider Glasplatten, mittelst wenig Wassers in Reagensgläser gespült und nach Zusatz überschüssiger Kalilauge durch Nessler'sches Reagens auf Ammoniak geprüft. In der ersteren Flüssigkeit entstand bald Gelbfärbung, während in der anderen Lösung erst nach längerer Zeit diese Erscheinung auftrat.

Bei Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung stärkerer Kalilauge liess sich dasselbe beobachten, nur unter entsprechend stärkerem Hervortreten der Ammoniakreaction.

Die erlangten Resultate sprechen sowohl für die Gegenwart des Chlorammoniums in den betreffenden Eiweisskrystallen, als auch für den bereits früher erwähnten, zersetzenden Einfluss verdünnter Kalilauge bei längerer Einwirkung auf Eiweiss.

Was den erwähnten reichlichen Kupfergehalt der Eiweisskrystalle betrifft, so war es möglich, dass das Kupfer erst während der Darstellung als Verunreinigung in das Eiweiss gelangt war, und untersuchte ich deshalb eine grössere Menge der ursprünglich verwendeten Proteïnsubstanz. Sie gab, unter Anwendung eines gläsernen Brenners verbrannt, eine Asche, in welcher durch Schwefelwasserstoff, Ammoniak und durch gelbes Blutlaugensalz wiederum Kupfer deutlich nachgewiesen werden konnte.

Da auch nach dem später beschriebenen, mehrmaligem Umkrystallisiren dieses Eiweisses eine Verminderung des Kupfergehaltes nicht zu bemerken war, so muss nach diesen Beobachtungen das Kupfer als mit dem Eiweiss verbunden angesehen werden.

Das Quantum der aus Chlorammoniumlösung erhaltenen Eiweisskrystalle war bei guter Ausbildung der letzteren stets ein sehr reichliches, und benutzte ich diesen Umstand zu dem Versuche, dieses krystallinische Eiweiss mehrmals umzukrystallisiren. Ich hoffte hierbei auf Grund der bereits angedeuteten Wahrnehmung, dass die Mutterlauge der Eiweisskrystalle stets stärker phosphorsäurehaltig war, als eine Lösung der daraus erhaltenen Krystalle, das Eiweiss schliesslich phosphorsäurefrei zu erhalten. Behufs dessen wurden aus einer grösseren Menge frisch gefällten Eiweisses mittelst Chlorammoniumlösung Krystalle dargestellt, letztere durch Abgiessen und Absaugen auf einem Filter von der Lauge möglichst befreit, noch feucht von Neuem gelöst und wiederum zum Krystallisiren gebracht. Auf diese Weise wurden die zuerst erhaltenen Krystalle noch dreimal umkrystallisirt. Nach jeder Krystallisation wurde ein bestimmtes Quantum des Eiweisses mittelst molybdänsauren Ammons geprüft und, wenn noch Phosphorsäure nachweisbar, von Neuem umkrystallisirt. Die Abnahme an Phosphorsäure war nach jeder Krystallisation deutlich wahrzunehmen, so dass endlich in

dem bei der vierten Krystallisation erhaltenen Eiweisse keine, in der davon restirenden Lauge eine nur schwer erkennbare Spur von Phosphorsäure mehr nachzuweisen war. Dass ich nach Trocknen der Krystalle bei Prüfung einer grösseren Menge (ca. 1,0 Grm. lufttrockner Substanz) in etwa 0,0010 Grm. kupferhaltiger Asche trotzdem noch eine Spur Phosphorsäure fand, könnte nur zur Annahme einer Verbindung der phosphorsauren Salze mit dem Eiweisse führen.

Elementaranalysen.

Die hierzu verwendete Substanz bestand in dem durch Umkrystallisiren gereinigten Eiweisse der Chlorammoniumlösung.

Wasser- und Aschebestimmung:

0,8255 Grm. Subst. verloren bei 110° 0,0785 Grm. Wasser = 9,5 %; die erhaltenen 0,7470 Grm. Trockensubst. gaben 0,0008 Grm. Asche = 0,11 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,3595 Grm. Substanz = 0,3254 Grm. Trockensubst. gaben:
0,2139 Grm. H_2O = 0,02376 Grm. H = 7,31 %,
0,6380 „ CO_2 = 0,1740 „ C = 53,47 „

0,2855 Grm. Substanz = 0,2544 Grm. Trockeusubst. gaben:
0,1704 Grm. H_2O = 0,01893 Grm. H = 7,32 %,
0,5085 „ CO_2 = 0,1368 „ C = 53,63 „

Stickstoffbestimmung:

0,1700 Grm. Subst. = 0,1541 Grm. Trockensubst. gaben 25,5 Ccm. N bei 14,4° und 756,0 Mm. Bar. = 0,02978 Grm. N = 19,33 % N.

0,1810 Grm. Subst. = 0,1638 Grm. Trockensubst. gaben 27,0 Ccm. N bei 13,0° und 750,8 Mm. Bar. = 0,03150 Grm. N = 19,23 % N.

0,3308 Grm. Subst. = 0,2994 Grm. Trockensubst. gaben 48,0 Ccm. N bei 15,6° und 767,0 Mm. Bar. = 0,05698 Grm. N = 19,03 % N.

Schwefelbestimmung:

0,3345 Grm. Substanz = 0,3030 Grm. Trockensubst. gaben 0,0256 Grm. $BaSO_4$ = 0,003516 Grm. S = 1,16 % S.

Procentische Werthe für Trockensubstanz.

	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.	Mittelwerthe.
C	53,47	53,63	—	53,55
H	7,31	7,32	—	7,31
N	19,23	19,03	19,33	19,17
S	1,16	—	—	1,16
O	—	—	—	18,70
Asche	0,11	0,11	—	0,11
				100,00

In Verbindung mit dem beschriebenen Versuche über Entfernung der Phosphorsäure aus Eiweiss scheint mir noch das nachstehend Mitgetheilte über die Beziehung der Phosphorsäure zum Eiweiss nicht ohne einiges Interesse zu sein.

Ein Vergleich der bis jetzt vorhandenen Angaben über den Phosphorsäuregehalt des pflanzlichen Eiweisses lässt zunächst erkennen, dass mit der zunehmend besseren Reindarstellung der untersuchten Substanzen eine entsprechende Abnahme des Gehaltes an Phosphorsäure (und Asche) verbunden ist. So findet z. B. Ritthausen[1]) bei seinen Untersuchungen von Ricinussameneiweiss bei 2—3 % Aschegehalt einen Phosphorsäuregehalt von 1,85 %, welcher sich bei dem gereinigten Producte auf 1,51 % verminderte. Sachsse[2]) findet im Paranusseiweiss (nach Maschke's Verfahren gewonnen) bei minimalem Aschengehalte, resp. in aschefreier Substanz, nur 0,82 % Phosphorsäure; er nimmt deshalb an, dass dieselbe ein wirklicher Bestandtheil seines aschefreien Eiweisses ist.[3])

Eine beträchtliche Verminderung des Phosphorsäuregehaltes ergab sich ferner bei Untersuchung des krystallinischen Kürbissameneiweisses im Vergleiche zum amorphen, welches durch Fällen mit Kupferlösung erhalten worden war.

---

[1]) Die Eiweisskörper etc. S. 185.

[2]) Die Farbstoffe etc. S. 316.

[3]) Weyl dagegen schliesst aus seinen, ebenfalls mit Paranusseiweiss angestellten Untersuchungen, dass Phosphorsäure und Asche hier nur als Verunreinigung zu betrachten sind, und berechnet dementsprechend die Elementaranalysen seines Vitellins.

1) Amorphes Eiweiss.

0,7895 Grm. Substanz = 0,7099 Grm. Trockensubst. gaben 0,0168 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0107 Grm. P_2O_5 = 1,55 %.

2) Krystallinisches Eiweiss.

0,7055 Grm. Substanz = 0,6882 Grm. Trockensubst. gaben 0,0028 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0018 Grm. P_2O_5 = 0,26 %.

0,7220 Grm. Substznz = 0,6550 Grm. Trockensubst. gaben 0,0024 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0015 Grm. P_2O_5 = 0,23 %.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure löste ich das Eiweiss in verdünnter Kalilauge, verdampfte in einer Porzellanschale zur Trockne und verkohlte. Die Kohle wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Auszüge zur Trockne verdampft, wieder in wenig Wasser gelöst und in dieser Lösung nach Zusatz von wenig Weinsäure die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt.

Die mit der weiter getriebenen Reinigung des Eiweisses verbundene Abnahme an Phosphorsäure und Asche macht zwar die vorherrschende Annahme, dass die gefundene Phosphorsäure nur als schwer vom Eiweisse zu trennende Verunreinigung anzusehen sei, wahrscheinlicher, schliesst jedoch, wie bereits angedeutet, die Möglichkeit einer Verbindung phosphorsaurer Salze mit Eiweiss nicht aus.

Eiweisskrystalle aus Chlorcalciumlösung.

Ein von dem der bisher angeführten Salze etwas verschiedenes Verhalten zeigen die Kalksalze gegen Eiweiss, da mit Chlorcalcium eine klare Lösung nicht erzielt werden konnte. Die Lösung klärt sich weder durch Zusatz von mehr Chlorcalciumlösung, noch bei Steigerung der Temperatur, im letzteren Falle tritt sogar bei ungefähr 40° Ausscheidung des Eiweisses in grossen, käsigen, unlöslichen Flocken ein. Dieselben bilden nach dem Absetzen eine schwammige, zähe, gewebeähnliche Masse, welche nach dem Trocknen hart und hornartig durchscheinend wurde.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, versetzte ich den Eiweissniederschlag behufs Lösung so lange unter Umschütteln abwechselnd mit Wasser und Chlorcalciumlösung, bis

kein ungelöstes Eiweiss mehr sichtbar war. Die auch hier schwach trübe erhaltene Lösung schied nach kurzem Stehen wenige Flocken aus und gab dann ein völlig wasserhelles Filtrat. Letzteres wurde zur Darstellung krystallinischen Eiweisses unter Wasserzusatz wie früher behandelt, beim Erwärmen jedoch eine Temperatur von 30° nicht erheblich überschritten.

Das ausgeschiedene Eiweiss war ebenfalls octaëdrisch krystallisirt, doch besassen die Krystalle meist eine undeutliche Form. Beim Stehen an der Luft trockneten sie bald zu einer glasigen Masse, welche, mit Wasser übergossen, allmählich milchweiss wurde, schwach aufquoll und sich dann in Form einer zähen Haut vom Glase abziehen liess. Diese Haut war in Chlornatriumlösung und verdünntem Alkali unlöslich, während dies bei frisch erhaltenen Krystallen desselben Eiweisses, ebenso bei gut getrockneten, nicht der Fall war. Den Kalkgehalt der Krystalle vermochte ich in der Lösung (mittelst Chlornatrium) direct durch oxalsaures Ammon nachzuweisen, es entstand hierdurch eine deutliche Trübung und später ein Bodensatz von oxalsaurem Kalk.

Wasser- und Aschegehalt entsprachen den bisher dafür erhaltenen Mengen.

1,0075 Grm. Subst. verloren bei 110° 0,1075 Grm. H_2O = 10,6 %; die erhaltenen 0,9000 Grm. Trockensubst. gaben 0,0035 Grm. Asche (= 0,39 %), welche nach Glühen vor dem Gebläse auf 0,0020 Grm. = 0,22 % sich verminderte.

In der infolge Eisengehaltes schwach gelblich gefärbten Asche bestimmte ich den Kalk durch oxalsaures Ammon und erhielt nach Glühen vor dem Gebläse 0,0006 Grm. CaO = 0,07 %; an Phosphorsäure fand ich in obiger Asche 0,00028 Grm. P_2O_5 = 14,0 % der Asche.

Zur Anstellung weiterer Versuche mit diesem Eiweisse stand mir genügendes Material nicht zu Gebote.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse, welche die angestellten Untersuchungen über das krystallinische Eiweiss bisher geliefert haben, zeigt im Wesentlichen eine Ueber-

einstimmung der Eigenschaften aller der beschriebenen Eiweisskrystalle. Dieselben lassen weder in der Form, die durchgängig octaëdrisch ist, noch im Verhalten gegen Lösungs- und Fällungsmittel, noch beim Vergleiche der Elementaranalysen Verschiedenheiten entdecken. Demzufolge könnte man mit einigem Rechte annehmen, dass in allen Fällen dasselbe krystallinische Eiweiss, unabhängig von dem als Lösungsmittel verwendeten Salze, auskrystallisirt, und das Salz selbst an der Bildung der Eiweisskrystalle chemisch nicht betheiligt sei. Dieser Annahme entgegen stehen aber die Resultate, welche sich bei Prüfung auf anorganische Bestandtheile der Eiweisskrystalle ergaben. Danach war in dem untersuchten Eiweisse, theils direct in der Lösung, theils nach Veraschung, stets noch das zur Darstellung verwendete, anorganische Salz, wenn auch in geringer Menge, nachzuweisen. In den Fällen, wo sowohl Base als Säure des betreffenden anorganischen Salzes quantitativ bestimmt wurde, ergab sich ein Zahlenverhältniss der Säure zur Base, welches annähernd der Zusammensetzung des zur Darstellung angewendeten Salzes entsprach. Daraus lässt sich im Gegensatze zur ersteren Annahme folgern, dass dem bei der Eiweisskrystallisation angewendeten Salze eine chemische Betheiligung zugeschrieben werden kann, derart, dass das Salz als solches mit dem Eiweisse eine Verbindung bildet. Beweisend für letztere Ansicht scheint mir auch noch der Umstand zu sein, dass trotz aller Reinigungsversuche des Eiweisses der Gehalt an Aschebestandtheilen (z. B. der phosphorsauren Salze) bisher nicht unter das Minimum von 0,15 bis 0,2 % zu bringen war.

Verbindungen von Magnesia und Kalk mit Eiweiss.

1. Magnesiaverbindung.

Eiweissniederschlag wurde in Wasser vertheilt und dieser Flüssigkeit unter Erwärmen auf 40° allmählich kleine Mengen Magnesia zugesetzt, so lange, bis unter Eintreten einer deutlich alkalischen Reaction das Eiweiss in Lösung gegangen

war.[1]) Nach genügender Digestion wurde warm abfiltrirt und die nach mehrmaligem Rückgiessen endlich klar erhaltene Eiweisslösung langsam erkalten gelassen. Das dann ausgeschiedene Eiweiss bestand aus mikroskopisch kleinen, durchsichtigen Krystallkörnern, vermischt mit einzelnen, deutlich ausgebildeten Octaëdern. An Grösse erreichten die Krystalle die vorhergehenden kaum zur Hälfte, waren jedoch bezüglich der übrigen Eigenschaften in der Hauptsache den bisher beschriebenen Eiweisskrystallen gleich. Der Aschegehalt wurde jedoch beträchtlich höher gefunden:

0,8408 Grm. Substanz = 0,7629 Grm. Trockensubst. gaben 0,0044 Grm. Asche = 0,58 %.

In der Asche wurde nach Entfernung einer Spur Eisen durch essigsaures Natron die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt und nach Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Ich erhielt:

0,0098 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0035 Grm. MgO = 0,046 % für Trockensubstanz.

Die von diesen Eiweisskrystallen restirende Mutterlauge wurde bei 40° zur Trockne verdampft und lieferte eine geringe Menge einer glasigen, spröden Masse, welche, zu feinem Pulver zerrieben, ebenfalls auf den Gehalt an Magnesia geprüft wurde.

1,0700 Grm. Subst. verloren bei 110° 0,790 Grm. Wasser = 7,8 %; die erhaltenen 0,9310 Grm. Trockensubst. gaben 0,0462 Grm. Asche = 4,9 %. Die Asche lieferte 0,0507 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0183 Grm. MgO = 1,96 Grm. MgO für Trockensubst.

Der unlösliche Rückstand endlich, welcher bei Digestion des Eiweisses mit Magnesia verblieb, lieferte 4,2 % Asche, die neben Phosphorsäure und Eisenoxyd hauptsächlich Magnesia enthielt.

Bei einer wiederholten Darstellung der Magnesiaverbindung nahm ich zugleich auf die Löslichkeitsverhältnisse Rücksicht.

Der Eiweissniederschlag wurde in 400 Ccm. Wasser

---

[1]) Eine vollständig klare Lösung konnte ich jedoch nie erzielen, sondern es bildete sich stets ein geringer amorpher Bodensatz.

vertheilt, mit Magnesia digerirt und aus der Lösung auf die beschriebene Weise Krystalle erhalten. Die über den Krystallen befindliche Lauge enthielt auch nach längerem Stehen noch viel kleine Eiweisskrystalle suspendirt, und konnte nur durch Centrifugiren davon befreit und als völlig klare Flüssigkeit erhalten werden. Das durch Krystallisation ausgeschiedene Eiweiss ergab nach dem Trocknen ein Gesammtgewicht von 5,5 Grm.

Die Mutterlauge der Krystalle lieferte nach Verdampfen einen glasigen Rückstand im Gewichte von 2,7 Grm.

Das erhaltene krystallinische Eiweiss sowohl, als den trocknen Verdampfungsrückstand der Mutterlauge prüfte ich ebenfalls auf Gehalt an Asche und Magnesia.

Krystallinisches Eiweiss:

1,0525 Grm. Substanz = 0,9645 Grm. Trockensubst. gaben 0,0050 Grm. Asche = 0,52 %.

Die Asche ergab 0,0166 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0044 Grm. MgO = 0,45 % MgO.

Rückstand der Mutterlauge:

1,4525 Grm. Substanz = 1,2915 Grm. Trockensubst. gaben 0,0605 Grm. Asche = 5,3 %.[1])

Die Asche gab 0,0650 Grm. $2\,MgO\,PO_5$ = 0,0234 Grm. MgO = 1,81 % für Trockensubst.

Die 2,7 Grm. Eiweiss des Rückstandes enthielten also 0,0435 Grm. MgO, danach waren in 400 Ccm. Flüssigkeit bei 40° annähernd 8,0 Grm. Eiweiss und 0,0734 Grm. MgO gelöst, = 2 % Eiweiss und 0,00183 % MgO.

Für erwähnenswerth halte ich noch das Resultat der Aschenanalysen des krystallinischen Eiweisses und des amorphen Rückstandes der Mutterlauge. Beide Aschen gaben in salzsaurer Lösung durch Kochen mit essigsaurem Natron Eisenniederschläge, doch enthielt der Eisenniederschlag der

---

[1]) Das gefundene Mehrgewicht dieser Asche (wie dasjenige der ersten Darstellung) im Vergleich zum Magnesiagehalte rührte nur zum Theil von Alkalisalzen und Eisen her; zumeist muss es der vorhandenen Phosphorsäure zugeschrieben werden. Vermuthlich war auch schon ein Theil der Magnesia in der Eiweisslösung als phosphorsaures Salz gelöst.

ersteren Asche vorwiegend reines Eisenoxyd, neben Spuren von Phosphorsäure, während in der zweiten Asche sowohl der Eisenniederschlag, als die davon restirende Lösung reichlich Phosphorsäure enthielt. Dies lässt darauf schliessen, dass die Magnesia während der Digestion dem Eiweisse den grössten Theil der Phosphorsäure entzieht, indem sie damit theils den unlöslichen Digestionsrückstand bildet, theils, wie bereits in der Anmerkung erwähnt wurde, als phosphorsaures Salz in Lösung geht.

Die Elementaranalysen dieser krystallinischen Eiweissverbindung gaben für Trockensubstanz etwas niedrigere Zahlen, als die vorhergehenden; es ist dies zum Theil wohl auf den höheren Aschegehalt zurückzuführen, zum Theil vielleicht auch auf die geringere Reinheit der Substanz, da letztere wegen ihrer sehr kleinen Krystalle nicht genügend auszuwaschen war. Ich habe deshalb die Werthe für aschefreie Substanz beigefügt.

Elementaranalyse.

Wasser- und Aschebestimmung:

1,0525 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0880 Grm. Wasser = 8,36 %; die erhaltenen 0,9645 Grm. Trockensubst. gaben 0,0050 Grm. Asche = 0,52 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,2625 Grm. Subst. = 0,2406 Grm. Trockensubst. = 0,2392 Grm. aschefreie Subst. gaben:

0,1602 Grm. H_2O = 0,0178 Grm. H { = 7,20 % f. Trockensubst. / = 7,24 „ f. aschefr. Subst.

0,4645 „ CO_2 = 0,1267 „ C { = 52,60 „ f. Trockensubst. / = 52,95 „ f. aschefr. Subst.

0,3510 Grm. Subst. = 0,3217 Grm. Trockensubst. = 0,3199 Grm. aschefreie Subst. gaben:

0,2088 Grm. H_2O = 0,0232 Grm. H { = 7,21 % f. Trockensubst. / = 7,25 „ f. aschefr. Subst.

0,6220 „ CO_2 = 0,16963 „ C { = 52,73 „ f. Trockensubst. / = 53,02 „ f. aschefr. Subst.

Stickstoffbestimmung:

0,2340 Grm. Subst. = 0,2194 Grm. Trockensubst. = 0,2133 Grm. aschefreie Subst. gaben 36,0 Ccm. N bei 15,5° und 751,5 Mm. Bar.

= 0,041579 Grm. N { = 18,95 % f. Trockensubst. / = 19,02 „ f. aschefr. Subst.

0,2165 Grm. Subst. = 0,1985 Grm. Trockensubst. = 0,1973 Grm aschefr. Subst. gaben 33,5 Ccm. N bei 16,0° und 739,0 Mm. Bar.

= 0,03751 Grm. H { = 18,89 % f. Trockensubst. / = 18,96 „ f. aschefr. Subst.

Schwefelbestimmung:

0,8220 Grm. Subst. = 0,7535 Grm. Trockensubst. = 0,7496 Grm. aschefr. Subst. gaben 0,0521 Grm. $BaSO_4$ = 0,00724 Grm. S

= 0,00724 Grm. S { = 0,96 % f. Trockensubst. / = 0,97 „ f. aschefr. Subst.

Procentische Werthe.

	Trockensubstanz.				Aschefreie Substanz.		
	Analyse I.	Analyse II.	Mittel.		Analyse I.	Analyse II.	Mittel.
C	52,60	52,73	52,66	C	52,95	53,02	52,98
H	7,20	7,21	7,20	H	7,24	7,25	7,25
N	18,95	18,89	18,92	N	19,02	18,96	18,99
S	0,96	—	0,96	S	0,97	—	0,97
O	—	—	19,74	O	—	—	19,81
Asche	0,52	0,52	0,52				
			100,00				100,00

2. Kalkverbindung.

Die Anwendung des kaustischen Kalks zur Darstellung von krystallinischem Eiweiss erfordert mehr Vorsicht, da Kalkhydrat sehr energisch auf frisch gefälltes Eiweiss einwirkt. Letzteres liess sich schon bei Anwendung von Kalkwasser beobachten, welches trotz seines geringen Kalkgehaltes den darin vertheilten Eiweissniederschlag schnell in grosse käsige Flocken verwandelte, die sich ähnlich dem geronnenen Eiweisse verhielten und später den Boden des Gefässes als unlösliche, schwammige Masse bedeckten; Chlornatrium und verdünntes Alkali vermochten es dann nicht mehr zu lösen. Verdünntes Kalkwasser von noch deutlich alkalischer Reaction verlor dieselbe beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge von Eiweissniederschlag; die dann

neutral reagirende Flüssigkeit enthielt jedoch nur wenig Eiweiss gelöst.

Behufs Darstellung der Krystalle vertheilte ich Eiweissniederschlag in viel Wasser und setzte unter Umschütteln tropfenweise Kalkwasser so lange zu, bis sich eine schwach alkalische Reaction bemerkbar machte. Hierauf digerirte ich unter weiterem vorsichtigen Zusetzen von Kalkwasser bei 40°, bis die Flüssigkeit unter Abscheidung eines geringen gelblichen Bodensatzes durchscheinend geworden war. Die so dargestellte Lösung wurde nach Filtration in der Wärme völlig wasserhell und schied nach dem Erkalten Eiweiss krystallinisch aus. Die erhaltenen Krystalle stimmten im Aussehen völlig mit denen der Magnesiaverbindung überein, verhielten sich auch bezüglich der übrigen Eigenschaften analog. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde nach dem Centrifugiren ebenfalls verdampft, bis zum Entstehen eines trocknen, glasigen Rückstandes.

Ich untersuchte auch hier das Eiweiss der Krystalle und des Rückstandes der Mutterlauge, sowie den während der Digestion entstandenen, unlöslichen Bodensatz.

A. Krystallinisches Eiweiss:

1,0390 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,1105 Grm. Wasser = 10,63 %; die erhaltenen 0,9285 Grm. Trockensubst. hinterliessen nach Glühen vor dem Gebläse 0,0115 Grm. Asche = 1,2 %.

Die salzsaure Lösung der Asche gab mit essigsaurem Natron einen rothbraunen Eisenniederschlag, der eine Spur Phosphorsäure enthielt; im Filtrat hiervon wurde der Kalk durch oxalsaures Ammon gefällt und als kaustischer Kalk bestimmt. Ich erhielt 0,0101 Grm. CaO = 1,09 % für Trockensubst.

B. Verdampfungsrückstand der Mutterlauge:

1,9510 Grm. Substanz = 1,7715 Grm. Trockensubst. gaben 0,0608 Grm. Asche = 3,1 %, die sich nach Glühen vor dem Gebläse auf 0,0450 Grm. = 2,3 % verminderte.

Der wässrige Auszug dieser Asche reagirte stark alkalisch; aus der salzsauren Lösung wurde durch essigsaures Natron wenig eines weissen, phosphorsäurehaltigen Eisenniederschlages gefällt. Der Kalkgehalt der Asche wurde wie bei der vorigen bestimmt und erhalten: 0,0194 Grm. CaO = 1,09 % f. Trockensubst.

C. Der amorphe Digestionsrückstand

ergab nach Veraschen 2,8 % Asche von rothbrauner Farbe und enthielt neben Eisenoxyd und Kalk viel Phosphorsäure.

Der Gehalt der zwei letzten krystallinischen Eiweisskörper an den zur Darstellung verwendeten Basen lässt wohl kaum noch in Zweifel darüber, dass hier wirkliche Verbindungen des Eiweisses mit alkalischen Erden bestehen, indem hierbei das Eiweiss die Stelle einer Säure vertritt. Berechnet man das Moleculargewicht dieses Eiweisses, so ergiebt sich, dass 40 Theile MgO mit 8848 Thln. Eiweiss, und 56 Thle. CaO mit 5081 Thln. Eiweiss verbunden sind. Diese Zahlen stehen ziemlich genau in dem Verhältnisse von 4:7, denn es sind dann

35,392 Thle. Eiweiss mit 160 Thln. MgO,
35,567 „ „ „ 392 „ CaO

verbunden; danach würden im Molekül des Eiweisses der Magnesiaverbindung 8 H-Atome durch Mg, und im Eiweisse der Kalkverbindung 14 H-Atome durch Ca vertreten sein. Dieses Verhältniss muss etwas eigenthümlich erscheinen, findet aber seine Erklärung vielleicht in Folgendem:

Nach den Resultaten der Analysen betrug der Gehalt des krystallinischen Magnesiaeiweisses an Magnesia 0,45 %, der des amorph aus der Mutterlauge erhaltenen 1,82 %, während das auf analoge Weise aus der Kalkverbindung gewonnene Eiweiss in beiden Fällen 1,09 % CaO enthielt, also die bei der Darstellung gebildete, in Lösung befindliche Eiweissverbindung unverändert wieder ausgeschieden worden war.

Die ursprünglich in Lösung befindliche Eiweissverbindung der Magnesia besass vermuthlich eine der Kalkverbindung entsprechende Zusammensetzung, erlitt jedoch dann beim Auskrystallisiren eine Spaltung in der Weise, dass ein magnesiaarmes Eiweiss krystallinisch sich ausschied, während ein Eiweiss mit hohem Magnesiagehalte in der Mutterlauge gelöst blieb.

Verhalten des Eiweisses gegen Salze schwerer Metalle.

Die Untersuchungen erstreckten sich hier nur auf amorphe Eiweissverbindungen, da es mir, wie bereits angedeutet, nicht gelang, unter Anwendung dieser Salze Eiweisskrystalle darzustellen.

Eingehendere Versuche über das Verhalten des Kupfers zum Eiweiss verdanken wir bereits Ritthausen[1]), welcher bei seinen Untersuchungen Kupfersalzlösungen vielfach als Fällungs- und Trennungsmittel von pflanzlichen Eiweisskörpern anwendet und die Zusammensetzung des Eiweisses aus den Analysen der erhaltenen Kupferverbindungen ableitet. Seine spätere Mittheilung über Ricinussameneiweiss vervollständigte diese Untersuchungen noch weiter durch Analysen der erhaltenen Kupferverbindungen.

Das Verfahren, dessen ich mich zur Darstellung der Kupferverbindung des Einweisses bediente, unterschied sich im Wesentlichen nicht von der Methode Ritthausen's. Eine Lösung des Eiweisses in Chlornatrium wurde mit Kupfersalzlösung im geringen Ueberschusse versetzt und der erhaltene, bläulich-weisse Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, so lange die zuletzt eintretende starke Quellung es noch gestattete. Nach Zusatz von Alkohol schrumpfte der Niederschlag zusammen, so dass er durch Pressen zwischen Fliesspapier und Stehen an der Luft trocken erhalten werden konnte; derselbe stellte dann eine hornartige grüne Masse dar, die sich leicht zu bläulich-weissem Pulver zerreiben liess. Wurde der Niederschlag unter Anwendung von Alkohol und Aether getrocknet, so lieferte er ein lockeres Pulver von der bläulich-weissen Farbe des frischen Niederschlages. Letzteres prüfte ich auf Wasser- und Aschegehalt:

0,8365 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0930 Grm. Wasser = 11,1 %; die erhaltenen 0,7433 Grm. Trockensubst. gaben 0,0138 Grm. Asche = 1,8 %

Die Asche besass eine schwarz-grüne Farbe und war

---

[1]) In seinem Werke: Die Eiweisskörper etc.

stark phosphorsäurehaltig; aus der salzsauren Lösung derselben wurde das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden und als Metall bestimmt.

0,7433 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0061 Grm. Cu = 0,82 % = 0,0076 Grm. CuO = 1,08 %.

Der Phosphorsäuregehalt dieser Substanz betrug 1,55 %, und lässt dies, namentlich im Vergleich mit dem niederen Kupfergehalte des krystallinischen Eiweisses, annehmen, dass der in amorphen Kupferverbindungen gefundene Kupfergehalt infolge Beimengung von phosphorsaurem Kupfer ein zu hoher ist.

Bezüglich der Eigenschaften des Kupfereiweissniederschlages bestätigten sich die von Ritthausen mitgetheilten Beobachtungen; er löste sich, frisch und getrocknet, in verdünnter Kalilauge, leichter noch in ammoniakhaltigem Wasser mit schön violetter Farbe auf und schied sich beim Neutralisiren wieder aus; ein Versuch, aus der ammonhaltigen Lösung durch Alkoholdialyse Krystalle zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Bei längerem Stehen ging die violette Farbe der Lösung allmählich in Braun über, vermuthlich infolge Bildung von Schwefelkupfer, ohne jedoch dabei den für Eiweissfäulniss charakteristischen Geruch auftreten zu lassen.

Weniger bekannt scheint die Eigenschaft von Kupfersalzen und einiger anderer Metallsalze zu sein, lösend auf frisch gefälltes Eiweiss zu wirken. Den im Wasser vertheilten Eiweissniederschlag vermochte ich durch Zusatz von Kupferlösung zu einer völlig klaren, bläulichen Flüssigkeit zu lösen; beim Erwärmen nahm die Lösung, analog den Alkalisalzen, noch mehr Eiweiss auf, welches nach dem Erkalten amorph wieder ausgeschieden wurde. Auf Zusatz von wenig Chlornatrium zur Kupfereiweisslösung trat sofort flockige Ausscheidung des Eiweisses ein, und zeigte sich sonach hier die eigenthümliche Erscheinung, dass dieselbe Salzlösung sowohl als starkes Lösungs-, als als starkes Fällungsmittel des Eiweisses auftreten kann.

Versuche über das Verhalten von Salzen anderer schwerer Metalle (wie Zinnchlorür und -chlorid, neutrales und basisch-essigsaures Blei) ergaben genau dieselben Resultate, doch

scheinen Bleisalze noch energischer lösend auf das Eiweiss zu wirken, da eine so dargestellte Lösung auch nach Zusatz grosser Mengen Wassers nicht wieder gefällt wurde.

Eine Zusammenstellung der Resultate, welche aus diesen Untersuchungen hervorgehen, ergiebt Folgendes:

1) Die Kürbissamen enthalten ein Eiweiss, welches leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann; dasselbe krystallisirt in regulären Octaëdern.

2) Die in den Kürbissamen enthaltene Proteïnsubstanz besteht zum weitaus grössten Theile aus dem octaëdrisch krystallisirenden Eiweisse; letzteres bildet vielleicht den alleinigen Eiweisskörper der Proteïnsubstanz, da noch nicht erwiesen ist, dass das nach Fällung und Krystallisation in den Laugen in geringer Menge gefundene Eiweiss ein anderes ist.

3) Das eingeschlagene Verfahren der Darstellung des krystallinischen Eiweisses (nach Drechsel) unter Anwendung von Salzen ist vor allen anderen jetzt bekannten Methoden dazu geeignet, einen reinen, unveränderten Eiweisskörper in Krystallen zu gewinnen.

4) Die künstlichen Eiweisskrystalle sind in der Krystallform übereinstimmend mit den natürlichen Proteïnkrystallen; eine wesentliche Zersetzung des genuinen Eiweisses infolge der Behandlungsweise zur Darstellung der künstlichen Krystalle ist demnach nicht anzunehmen.

5) Auch nach dem Verfahren von Ritthausen kann ein Eiweiss gewonnen werden, welches, gleich dem Weyl'schen Vitellin, octaëdrische Krystalle liefert, woraus hervorgeht, dass dasselbe durch die angewandte Methode keine Veränderung erlitten hat.

6) Frisch gefälltes Eiweiss wird schon durch Einfluss freier Kohlensäure verändert.

7) Die Coagulationstemperatur des Eiweisses ist abhängig von dem Salzgehalte der Lösung und steigt entsprechend der Menge des zum Lösen des Eiweisses verwendeten Salzes.

8) Obgleich die aus verschiedenen Salzlösungen erhaltenen krystallinischen Eiweisse sämmtlich dieselbe Krystallform besitzen, ist es doch möglich, dass sie mit geringen Mengen der betreffenden anorganischen Salze Verbindungen bilden, da in dem darauf untersuchten Eiweisse stets das zur Krystallisation verwendete Salz deutlich nachzuweisen war.

9) Beim öfteren Umkrystallisiren des Eiweisses verschwindet der Phosphorsäuregehalt schliesslich fast vollständig; die Phosphorsäure ist demnach nicht ein integrirender Bestandtheil des Eiweisses, wie etwa des Lecithins oder Nucleïns, sondern vielleicht als Salz mit ihm verbunden, wie Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium u. s. w. in den beschriebenen Krystallen.

10) Die krystallinischen Verbindungen des Eiweisses mit alkalischen Erden besitzen ebenfalls octaëdrische Krystallform; sie zeichnen sich gegenüber den Eiweisskrystallen der Salzlösungen durch einen höheren Gehalt an der zur Darstellung benutzten Basis aus, und vertritt hier das Eiweiss die Stelle einer Säure.

11) Das Moleculargewicht dieses Eiweisses berechnet sich aus den Verbindungen der alkalischen Erden für Magnesiaeiweiss auf 8848, für Kalkeiweiss auf 5081, und lässt sich die Verschiedenheit dieser Moleculargewichte vielleicht auf die leichte Veränderlichkeit der Magnesiaverbindung gegenüber der Kalkverbindung zurückführen.

12) Das krystallinische Eiweiss unterscheidet sich von dem amorphen:

1) durch einen weit geringeren Asche- und Phosphorsäuregehalt;
2) durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel.

Ein Vergleich der Analysen von aus Chlornatriumlösung amorph (A) und krystallinisch (B) erhaltenem Eiweisse giebt folgende procentische Werthe:

A. Amorphes Eiweiss (nach Barbieri).		B. Krystallinisches Eiweiss.	
C =	51,88 %	C =	53,21 %
H =	7,51 „	H =	7,22 „
N =	18,08 „	N =	19,22 „
S =	0,60 „	S =	1,07 „
O =	21,93 „	O =	19,10 „
	100,00	Asche =	0,18 „
Asche =	1,11 %		100,00

Danach enthält das krystallinische Eiweiss doppelt so viel Schwefel, als das amorphe, und einen Mehrgehalt an Kohlenstoff von 1,5 %, und Stickstoff von 1,0 %. Dagegen enthält das amorphe Eiweiss ein Plus von 0,47 % H, welches einer Gewichtsmenge von 4,30 % H_2O entsprechen würde.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des krystallinischen Eiweisses mit dem amorphen in der Weise, dass die procentischen Werthe der einzelnen Bestandtheile des krystallinischen auf C 51,88 berechnet werden, so ergiebt sich in nachstehenden Zahlen ein Minus von 2,52 %.

C	=	51,88
H	=	7,04
N	=	18,74
S	=	1,04
O	=	18,62
Asche	=	0,16
		97,48

Nehmen wir dieses Minus als Wasser an und ziehen von den Zahlen der Barbieri'schen Analyse die entsprechende Menge Wasserstoff und Sauerstoff ab, so erhalten wir folgende Zahlen:

C	=	51,88
H	=	7,23
N	=	18,08
S	=	0,60
O	=	19,69
		97,48

welche mit den von mir für das krystallinische Eiweiss gefundenen hinreichend übereinstimmen, um die Annahme zu unterstützen, dass beide Eiweisspräparate sich in ihrer Zu-

sammensetzung nur durch einen verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. Barbieri's amorphes Eiweiss müsste demnach eine gewisse Menge Wasser enthalten, welches bei 110° noch nicht entweicht.

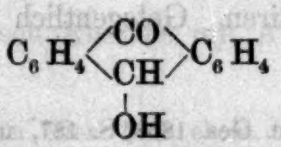
Leipzig, Physiolog. Institut,
im August 1880.

Ueber die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon;

von

Dr. **Hugo R. von Perger.**

C. Graebe und C. Liebermann haben schon vor zehn Jahren die Reductionsfähigkeit des Anthrachinons durch Zinkstaub und Kalilauge beschrieben und den durch diese Reaction entstehenden, in Alkalien mit blutrother Farbe löslichen, leicht wieder in Anthrachinon umwandelbaren Körper Anthrahydrochinon genannt.[1]) Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Verbindung hat C. Liebermann erst vor kurzer Zeit höchst interessante Mittheilungen gemacht und die Constitution des „Oxanthranols" durch die Formel



zum Ausdruck gebracht.[2]) Von C. Liebermann und Topf[3]) wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phos-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 636.
[2]) Das. 1880, S. 1596.
[3]) Das. 1876, S. 1201.

phor auf Anthrachinon ein zweites Reductionsproduct erhalten, welches aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, zwischen 163° und 170° schmilzt und dessen Acetylverbindung den Schmelzpunkt 126°—131° zeigt. Durch längere Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf diesen Körper, das Anthranol, entsteht Anthracenbihydrür, dessen Schmelzpunkt bei 108° liegt. Das Anthracenbihydrür wurde zuerst von C. Graebe und C. Liebermann beschrieben[1]) und von Rosenstiel, neben Anthracen, aus Purpuroxanthin erhalten.[2]) Durch Anwendung des gleichen Reductionsmittels gelang es A. Baeyer, aus Phenylanthranol Phenylanthracendihydrür zu erzeugen.[3]) C. Liebermann und Giesel haben durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor aus Chinizarin ein Oxyhydroanthranol[4]) erzeugt, aus welchem durch Oxydation Erythrooxyanthrachinon entsteht.[5]) Die Zusammensetzung dieses Oxyhydroanthranols wurde von seinen Entdeckern durch die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH\end{cases}C_6H_3(OH)$$
$$OH$$

ausgedrückt. Schliesslich hat C. Liebermann mittelst Phosphor und Jodwasserstoff aus Anthrachinonmonosulfonsäure Anthracenbihydrürmonosulfonsäure erhalten.[6])

In einer früheren Mittheilung über die Darstellung von Amidoanthrachinon aus Anthrachinonmonosulfonsäure[7]) erwähnte ich, dass Herr J. Fischer und ich die Absicht haben, die Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf die Anthracensulfonsäuren zu studiren. Gelegentlich dieser Arbeit[8]) wur-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 187, und Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 265.
[2]) Compt. rend. 79, 764.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 202, 63.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 606.
[5]) Das. 1878, S. 1611.
[6]) Das. 1879, S. 189.
[7]) Das. 1879, S. 1566.
[8]) Darüber hoffen wir demnächst berichten zu können.

den auch Versuche gemacht, durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak, aus Anthrachinonsulfonsäuren Anthracensulfonsäuren zu gewinnen. Um Einblick in den Reductionsprocess zu erhalten, suchte ich die Producte kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf chemisch reines Anthrachinon entstehen. Die Vermuthung, dass Anthranol und Anthracenbihydrür sich bilden werden, hat sich nur nach einer Richtung hin bestätigt: Anthracenbihydrür konnte nicht erhalten werden, es entstand als Endproduct der Reaction ein Körper, aus welchem leicht chemisch reines Anthracen in grosser Menge gewonnen werden kann, und dessen Eigenschaften nicht ohne Interesse sind.[1])

50 Grm. in grossen Nadeln krystallisirendes, chemisch reines Anthrachinon wurden mit 100 Grm. Zinkstaub innig gemengt, und in einem Glaskolben mit 300 Ccm. Ammoniak und 200 Ccm. Wasser übergossen. Die Lösung färbt sich blutroth, schwache Erwärmung tritt ein; beim Erhitzen der Masse auf dem Wasserbade beginnt eine Reduction des gebildeten Oxanthranols. Dieselbe ist aus der Veränderung der Farbe ersichtlich; nach zweistündigem Erwärmen ist die Flüssigkeit im Kolben nur noch gelb gefärbt, auf der Oberfläche derselben schwimmt eine ölige, gelbe Masse, die beim Erkalten zu Kügelchen erstarrt.

Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Reaction beendet, die erkaltete Flüssigkeit filtrirt, der Filterrückstand bei Zimmertemperatur getrocknet und mit starkem Alkohol extrahirt.

Die ersten heissen Auszüge mit Alkohol liessen, nach

---

[1]) C. Liebermann (Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 1598) hat durch Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge aus Aethyloxanthranol einen Körper erhalten, der leicht wieder an der Luft in Aethyloxanthranol übergeht.

Die Reductionsfähigkeit des Oxanthranols (Anthrahydrochinons) durch Zinkstaub und Ammoniak fand bisher meines Wissens nirgends Erwähnung. Durch die Veröffentlichung der mir seit mehr als einem Jahre bekannten Reaction glaube ich die Arbeiten von C. Liebermann nicht zu berühren.

Verdunsten des Lösungsmittels, eine ölige Masse zurück, welche beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Die späteren heissen alkoholischen Extracte enthielten, neben Anthranol, reichlich Anthracen, welches durch Auskochen der Rückstände mit Natronlauge und mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurde. (Schmelzpunkt 214°).

Die Untersuchung der unter 100° schmelzenden Antheile der Reactionsmasse ergab die interessante Thatsache, dass kochendes Wasser aus denselben eine Substanz löse, welche beim Erkalten der filtrirten Lösung sich in weissen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Ich versuchte durch wiederholtes Auskochen grössere Mengen dieses Körpers zu gewinnen, allein das gelang nicht; die erst als Oel auf dem Wasser schwimmende Masse erstarrte, wurde undurchsichtig und in Wasser unlöslich, es trat Zersetzung ein. Eine gleiche Zersetzung erlitt der in Wasser lösliche Körper, wenn die durch Alkohol gereinigte Masse mit Natronlauge ausgekocht wurde; es entstand eine licht gelbe Lösung, aus welcher sich schon während des Filtrirens prächtig irisirende Krystallblättchen ausschieden, die der erkaltenden Lösung einen eigenthümlichen Schimmer verliehen.

Diese Krystalle besitzen den Schmelzpunkt 214° und sind reines Anthracen; in der alkalischen Lösung ist eine geringe Menge Anthranol zugegen. Aus den schwerer in Alkohol löslichen Antheilen der Masse wurden ebenfalls reichliche Mengen von Anthracen dargestellt und nebenbei Anthranol gewonnen.

Diese hier nur kurz erwähnten Vorversuche zeigten, dass das Hauptproduct der Reduction ein in siedendem Wasser löslicher, unter 100° schmelzender, leicht zersetzlicher Körper ist, dass das sich vorfindende Anthracen ein secundäres, das Anthranol ein intermediäres Product des Processes sei.

Um dies zu constatiren und grössere Mengen der neuen Substanz zu erhalten, wurden nochmals 50 Grm. Anthrachinon in oben genannter Weise reducirt und die Einwirkung 5 Stunden lang fortgesetzt. Die von der gelblichen

Flüssigkeit getrennte Masse bestand aus mit Zinkstaub umhüllten Kügelchen von gelblich weisser Farbe. Da Alkohol und Wasser bei andauerndem Erhitzen zersetzend wirken, so wurde der getrocknete Filterrückstand mit wasserfreiem Petroleumäther (Fraction 40°—60°) extrahirt; aus der siedend filtrirten Lösung scheiden sich nach kurzem Stehen prachtvolle, mehrere Centimeter lange, feine, durchscheinende, seidenglänzende Nadeln aus. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren und Waschen mit Petroleumäther lassen sich dieselben von der gelblich gefärbten Mutterlauge leicht reinigen. ihre Lösung in Petroleumäther ist dann farblos und zeigt eine schwach bläuliche Fluorescenz; der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 76°.

Die reine Substanz löst sich in kochendem Wasser auf; aus der filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten seidenglänzende Nadeln aus, welche die gleiche Zusammensetzung, wie die aus Petroleumäther krystallisirten, besitzen (Schmelzpunkt 76°). Bei andauerndem Kochen mit Wasser verflüchtigt sich eine kleine Menge des Körpers, und besitzt die kochende Lösung einen schwachen, angenehmen, aromatischen Geruch. Wie schon erwähnt, erleidet die Substanz durch kochendes Wasser eine Zersetzung; der niedere Schmelzpunkt derselben steigt bis 214°, und durch Kochen mit Alkohol oder Benzol gewinnt man aus dem Rückstand reines Anthracen. Die aus der wässrigen Lösung gewonnenen Kryställchen verlieren sehr bald an der Luft ihre Durchsichtigkeit, sie werden weiss und schliesslich schwach gelb gefärbt, nach kurzem Stehen an der Luft sind sie in Wasser unlöslich geworden, und der Schmelzpunkt steigt bis 210°. Gleiches gilt von den aus Petroleum gewonnenen Krystallen. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich, wenn über Schwefelsäure getrocknet wird.

0,318 Grm. der reinen Substanz (Schmelzpunkt 76°) verloren nach 24 Stunden, über Schwefelsäure stehend, 0,0220 Grm. und nach abermaligen 24 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0,0267 Grm. Die getrockneten Kryställchen waren undurchsichtig und an der Oberfläche schwach gelblich gefärbt; der Schmelzpunkt derselben lag bei 210°.

Nicht nur durch Kochen mit Wasser, durch Liegen an trockner Luft, tritt eine solche Zersetzung ein, auch

schon durch Kochen mit absolutem Alkohol, Essigsäure u. s. w.

Diese geringe Stabilität des Körpers machte es unmöglich, die Maximalausbeute an demselben aus dem Rohproducte festzustellen. Die letztere enthielt, wie ich schon oben erwähnte, neben Zinkstaub nur die unter 100° schmelzende Masse; diese ganz unverändert vom Zinkstaub zu trennen, gelang auch bei grösster Vorsicht nicht; immer wurden secundäre Producte erhalten, und bei wiederholtem Auskochen mit Petroleumäther sank die Ausbeute bis auf 50 Proc. vom angewandten Anthrachinon herab; im günstigsten Falle, beim Auskochen der gepulverten Masse (welche sich im verschlossenen Röhrchen noch am besten aufbewahren lässt), mit flüchtigsten Kohlenwasserstoffen (in Mengen von 5—6 Grm.) wurde die Ausbeute bis auf 75 Proc. gesteigert.

Die leichte Zersetzbarkeit erschwerte die Erforschung der Zusammensetzung in einer Weise, dass ich anfangs fürchtete, auf elementaranalytische Belege verzichten zu müssen.

Den ersten Anhaltspunkt für die Feststellung der Zusammensetzung des Körpers bot das überraschende Verhalten der reinen Substanz gegen kochenden, mit etwas Eisessig versetzten Alkohol: die durchscheinenden, seidenglänzenden Nadeln wurden undurchsichtig, lösten sich allmählich auf, und nach längerem Kochen und langsamen Erkalten krystallisirten aus der Lösung prächtig schimmernde Blättchen aus, deren Schmelzpunkt 214° war.

1,2678 Grm. der reinen Substanz, in der Weise behandelt, gaben nach Verdunsten des Lösungsmittels einen Rückstand, der 1,1499 Grm. wog (Schmelzpunkt 213°—214°). Die Ausbeute an Anthracen betrug somit 90,7 Proc.

1,0727 Grm. dieses Rückstandes, nach bekannter Art in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt, lieferten 1,245 Grm. chemisch reines Anthrachinon, somit 116,062 Proc. Ausbeute. Der Process: $C_{14}H_{10} + O_3 = C_{14}H_8O_2 + OH_2$ verlangt 116,85 Proc.

1,1278 Grm. der aus Ligroin krystallisirten, reinen Substanz, direct in bekannter Weise mit Chromsäure oxydirt, ergaben 1,1951 Grm. Anthrachinon = 105,96 Proc. Ausbeute.

Aus diesen Resultaten liess sich annähernd das Moleculargewicht des Körpers berechnen:

$$\frac{178 \times 100}{90,7} = 196,2 \text{ und } \frac{208 \times 100}{105,96} = 196,3 = 196.$$

Da die untersuchte Substanz aschefrei verbrannte, keinen Stickstoff enthielt, da sie bei längerem Erhitzen im Röhrchen durch das Zurückfliessen auf den erhitzten Theilen des Gefässes eine Zersetzung unter Bildung von Wasser und Anthracen erlitt, da ihr Verhalten beim Trocknen über Schwefelsäure annähernd zu Zahlen führte, welche sie aus Anthracen und Wasser zusammengesetzt erscheinen lassen, so war die Ansicht begründet, dass der Körper die Zusammensetzung: $C_{14}H_{10} + H_2O = C_{14}H_{12}O = 196$ besitzt. Die Löslichkeit in Wasser spricht für die Auffassung der Substanz als secundärer Alkohol, dessen leichte Zersetzbarkeit in Anthracen durch Austritt von Wasser erklärlich ist:

$$CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}CH(OH) = CH\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}CH + H_2O.$$

Wird der Körper mit Aetzkalilösung erhitzt, so dass eine Art Schmelze entsteht, so bildet sich unter Gelbfärben der Lösung Anthranol in geringer Menge:

$$C_{14}H_{12}O - H_2 = C_{14}H_{10}O.$$

Von der aus Petroleumäther krystallisirten Substanz wurden 10 Elementaranalysen ausgeführt, aus welchen ersichtlich wurde, wie leicht der Körper sich zersetzt; werden die aus Petroleumäther durch Absaugen gewonnenen Nadeln blos mit flüchtigsten Kohlenwasserstoffen gewaschen und rasch bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so wird der Gehalt an Kohlenstoff zwischen 84,5 und 85,23 Proc. gefunden, blieben die Kryställchen an der Luft liegen, so wurde der Gehalt an Kohlenstoff zu 86,1—86,3 Proc. und noch höher bestimmt. Ein Trocknen im luftverdünnten Raume, ein Aufbewahren über Trockenmittel war ausgeschlossen: constante Zahlen wurden nur dann gefunden, wenn die aus flüchtigem Petroleumäther krystallisirten Nadeln an der Luft vom anhaftenden Aether durch Verdunsten befreit und dann vorsichtig und rasch geschmolzen wurden. In diesem Zustande ist die Masse haltbarer. Ich führe hier nur jene Analysen an, welche mit der so vorbereiteten Substanz durch-

geführt wurden. Der Durchschnitt der übrigen Analysen-Resultate beträgt 85,6 Proc. Kohlenstoff und 6,25 Proc. Wasserstoff.

1) Aus 0,1993 Grm. Substanz wurden erhalten: 0,6272 Grm. Kohlensäure und 0,1108 Grm. Wasser.

2) Aus 0,2175 Grm. Substanz wurden gewonnen: 0,682 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

3) 0,2338 Grm. Substanz gaben 0,7366 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich an:

	I.	II.	III.	Die Verbindg. $C_{14}H_{12}O$ enthält:
Kohlenstoff:	85,827	85,517	85,923	85,714 Proc.
Wasserstoff:	6,177	6,331	6,082	6,122 „
				8,163 „ Sauerstoff
				99,999

Die Verbindung lässt sich dem Allen nach als Dihydroanthranol bezeichnen. Das Dihydroanthranol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf; bei noch so schwachem Erwärmen oder längerem Stehen tritt jene Färbung ein, welche die Lösung des Anthracens in Schwefelsäure zeigt. In Benzol, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Die wässrige Lösung desselben wird durch Zusatz irgend einer Säure gefällt, resp. getrübt.

Vergeblich waren die Versuche, ein Acetylderivat zu erhalten; die Substanz zersetzt sich mit Acetylchlorid unter schwachem Erwärmen, und es wird chemisch reines Anthracen gebildet. Auf die Lösung des Bihydroanthranols in Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von Brom einwirken gelassen, es entweichen grosse Mengen von Bromwasserstoff, und bleibt nach dem Verdunsten des Kohlendisulfides eine schön gelbe Masse zurück, deren Schmelzpunkt zwischen 92°—94° liegt. Siedender Petroleumäther entzieht eine beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln krystallisirende Bromverbindung, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 180° bis 221° steigt. Mit Chromsäure und Eisessig oxydirt, entsteht aus der Substanz reines Anthrachinon (Schmelzpunkt 273°).

Eine Analyse ergab aus 0,1948 Grm. der reinen Krystalle (Schmelzpunkt 220°) 0,3582 Grm. Kohlensäure und 0,0449 Grm. Wasser; aus 0,1494 Grm. Substanz wurden 0,1662 Grm. AgBr erhalten, woraus sich berechnen:

		Die Verbindung $C_{14}H_8Br_2$ enthält:
50,149 Proc.	Kohlenstoff	50,00
2,560 „	Wasserstoff	2,38
47,336 „	Brom	47,62
		100,00

Demnach ist die gewonnene Verbindung mit dem von C. Gräbe und C. Liebermann aus Anthracen[1]) erzeugten Bibromanthracen identisch, und scheint die Bildung dieser Bromverbindung leicht erklärlich, sobald aus dem Bihydroanthranol erst unter Abspaltung von Wasser Anthracen entsteht. Gegen diesen einfachen Verlauf des Processes spricht jedoch der niedere Schmelzpunkt des Productes. Versuche, aus derselben noch andere Körper zu isoliren, misslangen; durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden schliesslich nur immer Krystalle vom Schmelzpunkt 220°—221° erhalten.

Das hier kurz beschriebene Product der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Anthrachinon ergänzt die Reihe der aus dem Anthrachinon durch Reduction entstehenden Körper[2]), deren Kenntniss den eingehenden Studien C. Liebermann's hauptsächlich zu danken ist. Die Auffindung des Körpers, welcher direct zum Anthracen führt, giebt einen neuen Anhaltspunkt für die von C. Liebermann gelegentlich seiner Mittheilungen über das Oxanthranol ausgesprochene Ansicht, dass diese Reductionsproducte die Kenntniss über die Natur des Anthracens ergänzen. Die

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 275.

[2]) $C_{14}H_8O_2$ Anthrachinon,
$C_{14}H_{10}O_2$ Oxanthranol,
$C_{14}H_{10}O$ Anthranol,
$C_{14}H_{12}O$ Dihydroanthranol,
$C_{14}H_{12}$ Anthracenbihydrür,
$C_{14}H_{10}$ Anthracen.

Löslichkeit des Bihydroanthranols in kochendem Wasser erlaubt, seine Constitution mit der einer alkoholartigen Verbindung zu vergleichen[1]), deren Darstellung aus dem in Alkalien leicht löslichen Oxanthranol gewiss nicht ohne Interesse ist.[2])

Die Auffindung des Dihydroanthranols bietet die Möglichkeit, sich aus chemisch reinem Anthrachinon auf einfache Art reines Anthracen in grösserer Menge zu bereiten. Die Darstellung des letzteren mit Hilfe von Zinkstaub bei hoher Temperatur giebt geringe Ausbeuten unreinen Anthracens. Die Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Binitroanthrachinon habe ich schon früher einmal, in einer Mittheilung über α-Diamidoanthrachinon, erwähnt[3]), gegenwärtig versuche ich durch längere Behandlung des aus dem Nitroderivat entstandenen Diamidoanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak zu einem Amidoderivat des Anthracens zu gelangen, obgleich die von C. Liebermann und F. Giesel durchgeführten Reductionsversuche am Chinizarin, die Eigenschaften des Oxybihydroanthranols dafür zu sprechen scheinen, dass die Gegenwart eines Radicals in einem der Phenylreste eine grössere Stabilität der Verbindung bedinge, die Löslichkeit in Wasser aufhört und eine Condensation unter Abspaltung von Wasser kaum zu erwarten steht.[4])

Reichenberg, Laboratorium für chem. Technologie d. höheren k. k. Staatsgewerbeschule, den 10. Decbr. 1880.

---

[1]) Die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung liess leider ein weiteres Studium derselben durch Darstellung von Derivaten nicht zu.

[2]) Aus Phtalophenon (Diphenylphtalid) entsteht durch Reduction Triphenylmethancarbonsäure, weitere Reductionsproducte, gleich dem Phtalol aus Phtalin, konnten nicht erhalten werden (A. Baeyer). Aus Triphenylmethancarbonsäure und aus dem Phtalin lassen sich Condensationsproducte erzeugen, das Phenylanthranol und das Phtalidin; aus ersterem bildet sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff Phenylanthracendihydrür, aus letzterem durch Zink und Natronlauge Hydrophtalidin (Ann. Chem. Pharm.: „Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit Phenolen von Adolf Baeyer“ Bd. 202, 36). Verbindungen, welche dem Dihydroanthranol entsprechen würden, sind nicht bekannt.

[3]) Dies. Journ. [2] 19, 211.

[4]) Aehnliche Versuche mit Phenanthrenchinon wurden begonnen.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen;

von

M. Nencki und N. Sieber.

I. Mittheilung.

Resorcin und Eisessig mit Chlorzink, als wasserentziehendem Mittel, erwärmt, vereinigen sich leicht zu einer neuen Verbindung, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach ein Dioxyacetophenon ist. Die Bildung dieser Substanz erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2 = C_6H_5(C_2H_3O)O_2 + H_2O$. Zu ihrer Darstellung werden am zweckmässigsten 1,5 Gew.-Thle. Chlorzink in 1,5 Gew.-Thln. Eisessig in der Wärme gelöst, der Flüssigkeit ein Gew.-Thl. Resorcin zugesetzt und im offenen Kolben auf dem Sandbade erhitzt. Bei 145°—150° kommt die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden. Man entfernt die Flamme und lässt die Reaction sich auf dem Sandbade vollenden. Um die Bildung harziger Producte zu vermeiden, ist es nur nöthig darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 150° steigt. Nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, erstarrt die Schmelze zu einem, aus der neuen Verbindung bestehenden Krystallbrei. Während des Erhitzens nimmt die Flüssigkeit allmählich eine schöne, gelbrothe Farbe an. Wird sie über 150° erhitzt, oder längere Zeit bei 150° erhalten, so wird die Nüance eine tief rothe und durch weitere Einwirkung des Chlorzinks auf die entstandene Substanz entsteht ein harziges, in Alkalien mit violetter Farbe lösliches Product, wodurch natürlich die Ausbeute an der krystallinischen Substanz geringer wird.

Die abgeschiedenen, braun gefärbten Krystalle werden zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Sie lösen sich in Alkalien mit tief violetter Farbe auf. Durch längeres Kochen der alkalischen Lösung wird die Farbe offenbar in Folge allmähliger Zerstörung des Farbstoffs schmutzigbraun. Salzsäure fällt aus der verdünnten

alkalischen Lösung die neue Verbindung unverändert aus. Die weitere Reinigung der im Wasser schwer löslichen Substanz geschah durch wiederholte Krystallisation aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle. Sie wird so in weissen rhombischen Blättchen oder Nadeln rein erhalten. Die an der Luft getrockneten Krystalle verloren im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht, und ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2259 Grm. der Substanz gaben 0,5211 Grm. CO_2 und 0,1148 Grm. H_2O oder in Proc. auf C und H berechnet: gefunden C 62,91% und H 5,64%. Die Verbindung $C_8H_8O_3$ enthält: C 63,15% und H 5,26%.

Im Capillarröhrchen schmilzt die Substanz bei 142°. Sie lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Bis zum Sieden erhitzt, geht anfangs bei 303°—305° ein farbloses Destillat über, das aber bald braun wird. Die Temperatur steigt allmählich bis über den Siedepunkt des Quecksilbers und der Retorteninhalt verharzt; auch bei vermindertem Luftdrucke war sie nicht ohne Zersetzung destillirbar. Im Vacuum des Hofmann'schen Apparates vergaste sie sich bei der Temperatur des siedenden Anilins nicht. Gegen Säuren und Alkalien ist die Substanz sehr beständig. Sie kann längere Zeit, ohne jede Veränderung, damit gekocht werden, und erst durch Schmelzen mit Kalihydrat wird sie zersetzt. Von kalter conc. Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasserzusatz unverändert abgeschieden. Wie aus der empirischen Formel ersichtlich, könnte die Substanz entweder als das bis jetzt unbekannte Monoacetylresorcin, oder, falls das Acetyl einen Wasserstoff des Benzolkerns substituirte, als ein Dioxyacetophenon angesehen werden. Wenn schon die Beständigkeit der Verbindung für die Annahme sprach, dass das Acetyl einen Benzolwasserstoff und nicht den hydroxylischen substituirte, so hat die Darstellung einer Acetylverbindung unserer Substanz und Vergleich derselben mit dem zuerst von Malin[1]) dargestellten Diacetylresorcin zu Gunsten dieser Annahme entschieden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 78.

Nachdem wir gesehen haben, dass sowohl Chloracetyl, als auch Essigsäureanhydrid auf unsere Substanz einwirken, wurde ein Gew.-Thl. der letzteren mit 3 Gew.-Thln. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhalten und sodann die Flüssigkeit aus einem Fractionirkölbchen destillirt. Nachdem Essigsäurehydrat, sowie das überschüssige Anhydrid übergingen, stieg der Quecksilberfaden rasch bis auf 303°, bei welcher Temperatur bis auf einen kleinen Rest fast Alles überging. Die bei 303° übergegangene Fraction erstarrte sowohl in der Vorlage, wie im Kühlrohr krystallinisch und wurde zur Entfernung des ihm noch anhaftenden Essiganhydrids aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der in feinen weissen Nadeln krystallisirenden Substanz lag bei 72°, und ihre Elementaranalyse zeigte, dass sie mit dem Malin'schen Diacetylresorcin isomer ist.

0,3379 Grm. der über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz gaben 0,7634 Grm. CO_2 und 0,1638 Grm. H_2O oder in Proc.: C 61,61 % und 5,38 % H. Die Verbindung $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$ enthält: C 61,85 % und 5,15 %.

Malin erhielt das Diacetylresorcin durch Einwirkung von Chloracetyl auf Resorcin bei 100° und beschreibt es als ein farb- und geruchloses, in Wasser unlösliches, nicht krystallisirendes Oel. Um uns von der Verschiedenheit unserer Acetylverbindung von dem Malin'schen Producte zu überzeugen, haben wir reines, trocknes Resorcin mit dem dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und sodann der fractionirten Destillation unterworfen. Sobald das Anhydrid überdestillirte, stieg die Temperatur rasch auf 272°, und zwischen 272° bis 280° ging der ganze Rest über. Diese Fraction wurde noch einmal rectificirt, wobei sie einen constanten Siedepunkt von 273° (708 Mm. Bar.) hatte. Ihre Elementaranalyse zeigte, dass sie reines Diacetylresorcin von Malin war.

0,2761 Grm. der Substanz gaben 0,6251 Grm. CO_2 und 0,1263 Grm. H_2O, oder auf C und H berechnet: 61,74 % C und 5,08 % H. Die Verbindung $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$ enthält C 61,85 % und 5,15 % H.

Da die farb- und geruchlose Flüssigkeit auch nach

wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirte, so ist nicht zu bezweifeln, dass sie von unserer Acetylverbindung verschieden und folglich das aus Eisessig und Resorcin erhaltene Product ein Dioxyacetophenon ist. Im Uebrigen giebt sowohl das Malin'sche Diacetylresorcin, als auch Resorcin und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen mit Chlorzink ebenfalls unser Dioxyacetophenon. Bemerkenswerth ist es immerhin, dass auch durch längeres Kochen mit überschüssigem Essiganhydrid nicht die Diacetylverbindung des Dioxyacetophenons erhalten wurde.

Eine alkoholische Dioxyacetophenonlösung mit alkoholischem Natron versetzt bildet sofort ein in weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, das aber an der Luft sich bald stark bräunt, und deshalb ergaben auch die Natriumbestimmungen der mit Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz keine übereinstimmenden Zahlen. Der Natriumgehalt des Salzes schwankte zwischen den beiden Formeln: $C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\ONa\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}ONa\\COCH_3\\ONa\end{cases}$. Auch die Acetylverbindung: $C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\OCOCH_3\end{cases}$ mit alkoholischem Natron übergossen, giebt unter Erwärmen dasselbe Salz, gleichzeitig wird der erfrischende Geruch des Essigäthers bemerkbar. Charakteristisch ist die weinrothe Färbung, welche eine Spur des Dioxyacetophenons in Wasser gelöst mit Eisenchlorid giebt.

In der Absicht, eine Dioxybenzoësäure zu erhalten, haben wir das Dioxyacetophenon mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Wir erhielten aber ausser geringen Mengen unveränderter Substanz nur noch Essigsäure. Mit dem dreifachen Gewichte Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, übergossen, wird das Dioxyacetophenon in ein Mononitroproduct verwandelt. Die Reaction erfolgt ohne vorhergehendes Erwärmen. Nach beendigter heftiger Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, das krystallinisch abgeschiedene Nitroproduct abfiltrirt und aus 50proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei

sich die Substanz in schönen, langen, schwach gelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Sie krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 142°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2701 Grm. der Substanz gaben 0,4791 Grm. CO_2 und 0,0986 Grm. H_2O oder 48,37 % C und 4,05 % H.

0,2999 Grm. gaben 19 Ccm. N-Gas bei 16,5° T., 720 Mm. Bar. und über 20 % Kalilauge, oder gefunden 6,99 % N.

Die Verbindung $C_6H_2(NO_2)(OH)_2(C_2H_3O) = C_8H_7NO_5$ enthält: C 48,73 %, H 3,55 % und 7,11 % N.

Die Nitrirung ist eine sehr glatte, und es scheint nur das Mononitroproduct zu entstehen. Die Elementaranalyse eines nur aus Wasser umkrystallisirten Productes ergab von der Theorie nur wenig abweichende Zahlen (gef. C 47,74 %, H 4,16 % und 7,59 % N).

Aehnlich wie mit Essigsäure giebt Resorcin auch mit Buttersäure und Chlorzink erwärmt, ein neues Product, das aber flüssig ist. Wird zu einer Lösung von Chlorzink in Ameisensäure Resorcin zugesetzt, so löst sich auch dieses zunächst darin auf. Auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt die Flüssigkeit eine schön rothe Färbung an, und nach einiger Zeit erstarrt sie zu einer festen Masse. Wasserzusatz scheidet daraus ein rothes amorphes Pulver, das sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Andererseits verhält sich Pyrogallol, mit Chlorzink und Eisessig einen Augenblick zum Sieden erhitzt, genau so wie das Resorcin. Das durch Wasserzusatz abgeschiedene Product ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich, und wird durch Umkrystallisiren daraus, unter Zusatz von Thierkohle, leicht rein, in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Die Elementaranalyse dieser Substanz, welche bei 168° schmilzt, ergab zwar mit der Formel eines Trioxyacetophenons übereinstimmende Zahlen (gef. C 57,21 %, H 4,72 %; die Verbindung; $C_6H_2(C_2H_3O)(OH)_3$ enthält: C 57,14 % und 4,76 % H). Da aber die procentische Zusammensetzung aller möglichen Acetylderivate des Pyrogallols die gleiche, wie die des Pyrogallols selbst ist, so müssen erst weitere Untersuchungen zeigen, ob die von uns erhaltene Substanz das nach der Analogie mit Resorcin erwartete

Trioxyacetophenon ist. Jedenfalls ist sie von dem bekannten Triacetyläther des Pyrogallols $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$ verschieden.

Wie man sieht, lassen sich durch abwechselnde Anwendung einbasischer Fettsäuren und Phenole mittelst Chlorzink eine ganze Reihe aromatischer Oxyketone bereiten. Wir sind mit der weiteren Bearbeitung der in dieser Reaction entstehenden Substanzen beschäftigt.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Radicale der einbasischen Fettsäuren mittelst Chlorzink in den Benzolkern der Phenole einfügen lassen, veranlasste uns, auch das Verhalten der zweibasischen Fettsäuren, zunächst gegen Resorcin, zu prüfen. Ueber die Condensationsproducte aus Oxalsäure und Resorcin mittelst Schwefelsäure liegen Angaben von Claus und Andreae[1]), sowie Gukassiantz[2]) vor. Bouchardat und Girard[3]) beschreiben in einem Patente, dass durch Einwirkung zweiatomiger Säuren, wie Oxalsäure, Milchsäure, Camphersäure u. s. w. auf Phenole und Diphenole bei 120°—250° Producte entstehen, welche unter der weiteren Einwirkung von unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Alkalien Farbstoffe erzeugen, die aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden können. In Bezug auf Bernsteinsäure hat schon vor längerer Zeit Malin[4]) die Beobachtung gemacht, dass Succinylchlorür mit Resorcin unter Salzsäureentwicklung ein gelbes Harz liefert, das in alkalischer Lösung durch den höchst intensiven grünen Dichroismus sich auszeichnete; Baeyer[5]), welcher den Versuch Malin's mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholte, fand, dass in der That dabei eine, dem Fluorescein ausserordentlich ähnlich sehende Substanz sich bildet, so dass er nicht daran zweifelt, dass sie das Succinein des Resorcins ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_4H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_5 + 2H_2O.$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1305.
[2]) Das. 1878, S. 1184.
[3]) Liebig's Jahresb. 1877, S. 1234.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 138, 79.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 662.

Analysen, sowie genauere Untersuchung dieser fluorescirenden Substanz wurden jedoch von Baeyer nicht mitgetheilt.

Wir haben aus Bernsteinsäurehydrat und Resorcin durch Erhitzen sowohl mit Chlorzink, als auch mit concentrirter Schwefelsäure das Succinylfluoresceïn krystallinisch erhalten und eingehender untersucht.

Die Darstellung dieses Körpers mittelst conc. Schwefelsäure ist in Bezug auf die Ausbeute vortheilhafter, weil weniger harzige Producte als bei Anwendung von Chlorzink entstehen. 20 Grm. Resorcin, 13 Grm. Bernsteinsäure und 40 Grm. conc. SO_4H_2 werden in offenem Kolben auf 190°—195° etwa 1 Stunde lang erhitzt. Bei grösseren Quantitäten muss das Erhitzen entsprechend länger fortgesetzt werden. Die erkaltete Schmelze wird nun so lange mit verdünnter (etwa 3- bis 5proc.) Salzsäure ausgekocht, als in einer Probe des Filtrates durch Bromwasser ein rother Niederschlag entsteht. Aus den ersten salzsauren Auszügen scheidet sich das Succineïn in braungelben Krystallen aus, die unter dem Mikroskope lebhaft an die Formen der gefärbten Harnsäure erinnern. Die späteren Auszüge geben beim Erkalten keine Krystallisation mehr und werden zweckmässig mit Ammoniak genau neutralisirt. Das in Alkalien und verdünnter Salzsäure lösliche Fluoresceïn ist nämlich in Lösungen neutraler Salze so gut wie unlöslich, und scheidet sich beim Neutralisiren der sauren Lösung in gelben amorphen Flocken aus, welche aus heisser Salzsäure ebenfalls krystallinisch erhalten werden können. Die Ausbeute beträgt etwa 70—80 % der theoretischen Menge, denn stets bleibt ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher amorpher Rückstand, der sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, beim Verdünnen der Lösung stark fluorescirt und allem Anscheine nach identisch ist mit dem von Annaheim[1]) durch Erhitzen von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Producte. Die abfiltrirten Krystalle werden zunächst mit Wasser, sodann mit Alkohol (worin sich das Succinylfluoresceïn nur wenig löst) gewaschen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 975.

und schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünnter HCl unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Die nur an der Luft getrockneten Krystalle haben die Zusammensetzung: $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O$, wie aus folgenden Elementaranalysen ersichtlich:

0,2823 Grm. der an der Luft getrockneten Substanz gaben 0,5846 Grm. CO_2 und 0,1412 Grm. H_2O oder 56,46% C und 5,55% H. 0,2965 Grm. gaben 0,6148 Grm. CO_2 und 0,1461 Grm. H_2O oder 56,8% C und 5,47% H. Die Verbindung: $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O$ enthält C 56,8% und 5,30% H.

Schon im Exsiccator verliert die Substanz ihr Krystallwasser und geht wahrscheinlich in das Fluoresceïnhydrat: $C_3H_4\begin{matrix}\diagup CO\text{-}C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO\text{-}C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$ über. Beim Liegen aber über SO_4H_2 ist der Verlust an Wasser geringer, als es die Formel des Fluoresceïnhydrates verlangt; denn Analysen von über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrockneter Substanz ergaben für die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zu niedrigen Kohlenstoffgehalt (gefunden C 62,05% und 5,0% H, ferner im gleichen Präparate C 62,05% und 5,2% H, berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$ C 63,5% und 4,63% H). Versucht man dann die Substanz im Luftbade zu trocknen, so verliert sie fortdauernd an Gewicht, ohne bei 130°, selbst bei 150° constant zu werden. Dabei färbt sie sich stark braun. Die Analysen verschiedener, zwischen 110°—150° getrockneter Präparate ergaben zwischen den Formeln $C_{16}H_{14}O_6$ und $C_{16}H_{12}O_4$ liegende Zahlen. Auch für das an der Luft getrocknete und aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Fluoresceïn wurden noch der Formel $C_{16}H_{12}O_5 + 2H_2O$ am nächsten liegende Zahlen erhalten. Dass jedoch das Fluoresceïn der Bernsteinsäure durchaus analog dem der Phtalsäure zusammengesetzt ist, geht aus den Analysen des Tetrabromproductes (des Succinyleosins) hervor. Denn ähnlich wie die Fluorescenz des Succinylfluoresceïns in alkalischer Lösung an Schönheit dem Phtalsäurefluoresceïn fast gleich ist, so liefert es auch mit Brom einen schönen rothen Farbstoff, der die grösste Aehnlichkeit mit dem Baeyer'schen Eosin hat.

Die Darstellung des Succinyleosins ist eine sehr ein-

fache. Kalt in verdünnter Salzsäure gesättigte Lösung wird mit Bromwasser, oder auch direct mit Brom, das man in dünnem Strahle zufliessen lässt, so lange versetzt, bis geringer Ueberschuss vorhanden, d. h. durch weiteren Zusatz keine Abscheidung des in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslichen Tetrabromsuccinylfluoresceïns mehr erfolgt. Das in rothen amorphen Flocken am Boden des Gefässes abgeschiedene Product wird zunächst mit Wasser, hierauf mit Alkohol oder besser mit Aether gewaschen (in Alkohol und namentlich in Aether ist Succinyleosin nur wenig löslich), sodann in verdünnter Natron- oder Kalilauge gelöst, filtrirt und mit HCl gefällt. Ist die Substanz rein, so scheidet sie sich in sehr kleinen rothen Nädelchen aus. Die Elementaranalysen eines so erhaltenen und über SO_4H_2 getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

0,3938 Grm. der Substanz gaben 0,4637 Grm. CO_2 und 0,0565 Grm. H_2O oder 32,11 % C und 1,59 % H.

0,3106 Grm. der Substanz gaben 0,3893 Grm. AgBr, entsprechend 53,31 % Br. Das Tetrabromsuccinylfluoresceïn $C_2H_4\begin{cases}CO\text{-}C_6HBr_2 < \begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\CO\text{-}C_6HBr_2 < OH\end{cases}$ = $C_{16}H_8Br_4O_5$ enthält: C 32,0 %, H 1,33 % und 53,33 % Br.

Das Succinyleosin ist eine zweibasische Säure, doch sind es vorzugsweise die sauren Salze, welche sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Die sauren Alkalisalze werden erhalten durch Auflösen des Farbstoffes in verdünntem Alkali und Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu der siedend heissen Lösung. Beim Einkochen der Lösung scheiden sie sich in glänzenden braunrothen Krystallen aus, welche sämmtlich in Alkohol und Wasser schwer, und verhältnissmässig am leichtesten noch in Lösungen essigsaurer Alkalien löslich sind. Verdünnte Mineralsäuren scheiden die freie Säure wieder aus.

Das auf obige Weise erhaltene Kalisalz $C_{16}H_7Br_4O_5K$ krystallisirt wasserfrei in braunrothen, glänzenden, rhombischen Nadeln. Die Elementaranalyse des an der Luft getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3196 Grm. der Substanz gaben 0,3534 Grm. CO_2 und 0,0400 Grm. H_2O oder 30,16 % C und 1,38 % H.

0,2278 Grm. gaben 0,2676 Grm. AgBr oder 49,98 % Br.
0,3202 Grm. gaben 0,0412 Grm. SO_4K_2 oder 5,78 % K.
Die Verbindung $C_{16}H_7Br_4O_5K$ enthält: 30,0 % C, 1,09 % H, 50,14 % Br und 6,13 % K.

Das auf gleiche Weise erhaltene saure Natrium- und Ammoniumsalz sind dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Das erstere ist verhältnissmässig noch am leichtesten in heissem Wasser löslich. Das saure Calcium- und Bariumsalz entstehen durch Zusatz von Chlorcalcium resp. Chlorbarium zu der Lösung des sauren Natriumsalzes. Es sind in Wasser unlösliche, rothe krystallinische Niederschläge. Die Salze der schweren Metalle sind ebenfalls in Wasser unlöslich und amorph.

In Bezug auf die Färbekraft ist das Succinyleosin dem Phtaleosin gleich. Die Nüance ist nur ein wenig dunkler und auf Seide nicht so stark fluorescirend, als das Eosin von Baeyer.

Succinylfluoresceïn mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zum Sieden erhitzt, wird in ein schwach gelb gefärbtes, schön krystallisirendes Nitroproduct verwandelt, das aber kein Farbstoff ist und nicht mehr fluorescirt. Wir haben es nicht weiter untersucht. Wie schon oben erwähnt, geben ausser Oxalsäure und Bernsteinsäure nach den Angaben von Bouchardat und Girard auch andere zweiatomige Fettsäuren mit Resorcin fluorescirende Producte. Wir können noch hinzufügen, dass auch die halogensubstituirten einbasischen Fettsäuren, wie z. B. Chlor- oder Bromessigsäure, mit Resorcin und conc. SO_4H_2 ein Fluoresceïn giebt, welches in salzsaurer Lösung mit Brom behandelt in einen rothen Farbstoff verwandelt wird. Allem Anscheine nach verhalten sich diese Säuren ähnlich wie die zweiatomigen, d. h. es verbindet sich unter Austritt von HCl und H_2O ein Molekül der Chloressigsäure mit 2 Molekülen Resorcin.

Bern, im December 1880.

Benzol und Dipropargyl. Bestätigung der Theorie bezüglich der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe;

von

Julius Thomsen.

In den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft, Bd. 13, S. 1221—34, habe ich auf der Grundlage meiner eigenen Messungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und in Uebereinstimmung mit der Molecular- und Valenztheorie ein einfaches Gesetz bezüglich der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe entwickelt, welches durch alle bis jetzt bekannten Thatsachen völlig bestätigt wird.

Die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs ist bekanntlich der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile und derjenigen der Verbindung. Bezeichnen wir die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2m}$ durch (C^n, H^{2m}); ferner die Verbrennungswärme durch $f.C_n H_{2m}$, dann resultirt erstere aus der Gleichung:

$$(C^n, H^{2m}) = n(C, O^2) + m(H^4, O) - f.C_n H_{2m}.$$

Da bei der Bildung dieser Verbindung aus m gasförmigen Molekülen nur 1 Molekül entsteht, so findet eine Contraction von (m — 1) Molekülen statt. Diese Contraction ist von einer äusseren Arbeit begleitet, die für jedes verschwindende Molecularvolum bei etwa 19° einer Wärmemenge von 580^c entspricht. Wird demnach (m — 1) 580^c von der nach obiger Formel berechneten Bildungswärme abgezogen, so resultirt die Bildungswärme bei constantem Volumen; die in dieser Art berechneten Werthe sind diejenigen, welche in der folgenden Entwicklung als Bildungswärme der Verbindungen benutzt werden. Die folgende Tafel enthält die Werthe für die von mir bis jetzt untersuchten Kohlenwasserstoffe.

Name.	Molekül.	Verbrennungswärme.	Bildungswärme b. constantem Drucke.	Bildungswärme b. constantem Volumen.
Methan	CH_4	213530°	20150°	19570
Aethan	C_2H_6	373330	25670	24510
Propan	C_3H_8	533500	30820	29950
Aethylen	C_2H_4	334800	— 4160	— 4740
Propylen	C_3H_6	495200	+ 760	— 400
Acetylen	C_2H_2	310570	— 48290	— 48290
Benzol	C_6H_6	805800	— 18960	— 20120

Meine Untersuchungen über das Benzol wurden erst nach der Publication der genannten Abhandlung durchgeführt (vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1806).

Das Aethan wurde aus Zinkäthyl und Wasser dargestellt; es war demnach Aethylwasserstoff; das Propan, aus Isopropyljodid und Zink mit 1procentiger Chlorwasserstoffsäure dargestellt, war demnach Propylwasserstoff. Ferner wurde das Propylen aus Isopropyljodid und Kalihydrat bereitet. Nach dieser Bereitungsart werden dann Methan, Aethan und Propan völlig vergleichbare Körper, und ist eine mögliche Isomerie dadurch ausgeschlossen. Dieses ist nicht ohne Bedeutung, denn dadurch verschwindet jede Wirkung einer möglichen Ungleichheit der 4 Kohlenstoffvalenzen auf die zu ziehenden Resultate (worüber später Näheres), und man kann demnach die Affinität des Wasserstoffs zum Kohlenstoff als constant annehmen.

Man würde sich nun sehr irren, wenn man aus der Bildungswärme des Methans, 19570°, den Schluss ziehen würde, dass die Affinität des Wasserstoffs zum Kohlenstoff $^1/_4$ 19570° sei; denn die Vergasung des Kohlenstoffs bindet eine gewisse Wärmemenge. Bezeichnen wir mit d diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um ein Atom Kohlenstoff in den gasförmigen dissociirten Zustand zu versetzen, dann wird

$$19570^c + d = 4ch$$

die Affinität der 4 Wasserstoffatome zum Kohlenstoff ausdrücken.

Um den Werth d, die Dissociationswärme eines Kohlenstoffatoms zu finden, vergleiche ich die Bildungswärme des Kohlenoxyds und der Kohlensäure. Auch hier setze ich die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff als constant; d. h. die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlensäure aus gasförmigem Kohlenstoff und Sauerstoff als doppelt so gross, wie diejenige des Kohlenoxyds. Es ist dieses das einfachste Verhältniss. Sollte ein anderes Verhältniss sich später als wahrscheinlicher herausstellen, so wird dieses die zu ziehenden Schlüsse bezüglich der Kohlenwasserstoffe nicht ändern, wie ich es a. a. O. näher besprochen habe.

Indem ich die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds als 68080^c bei constantem Drucke gefunden habe, und indem ich für Kohlensäure die von Favre und Silbermann bestimmte Bildungswärme 96960^c für amorphen Kohlenstoff benutze, wird

$$(C, O) = d + 28880^c = d + co$$
$$(C, O^2) = d + 96960^c = d + 2 . co,$$

wenn co die Affinität eines Sauerstoffatoms für Kohlenstoff bezeichnet. Aus diesen beiden Gleichungen resultirt nun:

$$d = 39200^c.$$

Wird nun zu der in der obenstehenden Tafel enthaltenen Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe für jedes Kohlenstoffatom 39200^c, d. h. die Dissociationswärme des Kohlenstoffs, hinzuaddirt, dann resultiren folgende Werthe für

$C H_4$	58770^c	=	4 . 14692^c
$C_2 H_6$	102910	=	7 . 14701
$C_3 H_8$	147550	=	10 . 14755
$C_2 H_4$	73660	=	5 . 14732
$C_3 H_6$	117200	=	8 . 14650
$C_2 H_2$	30110	=	2 . 15055
$C_6 H_6$	215080	=	15 . 14339.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen aus gasförmigem Kohlenstoff und Wasserstoff wird demnach ein Multiplum einer constanten Grösse, etwa 14700^c.

Bezeichnen wir diese gemeinschaftliche Constante mit r, dann wird für:

CH_4	$4r = 4ch$
H_3C-CH_3	$7r = 6ch + v_1$
$H_3C-CH_2-CH_3$	$10r = 8ch + 2v_1$
$H_2C=CH_2$	$5r = 4ch + v_2$
$H_3C-CH=CH_2$	$8r = 6ch + v_1 + v_2$
$HC\equiv CH$	$2r = 2ch + v_3$,

indem ch die Affinität eines Kohlenstoffatoms zum Wasserstoffatom bezeichnet, und v_1, v_2 und v_3 die Wärmetönung bei der Bindung zweier Kohlenstoffatome durch 1, 2 und 3 Valenzen. Man erhält alsdann folgende allgemeine Resultate:

1) Die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt dieselbe Wärmemenge, wie die Bindung eines Wasserstoffatoms zum Kohlenstoffatom.

2) Die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt dieselbe Wärmetönung, wie die einfache Bindung.

3) Die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt keine Wärmetönung.

4) Die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenstoffs, C_nH_{2m}, aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff bei constantem Volumen lässt sich nach der Formel

$$(C^n, H^{2m}) = -nd + (2m + x + y)r$$

berechnen, indem x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Valenzen bezeichnet, oder indem man für d und r die gefundenen Werthe benutzt:

(1) $$(C^n, H^{2m}) = -n \cdot 39200^c + (2m + x + y)\,14700^c.$$

5. Die Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs C_nH_{2m} bei constantem Drucke wird

$$f\,C_nH_{2m} = n\,(C, O^2) + m\,(H^2, O) - (C^n, H^{2m}) - (m-1)\,580^c,$$

oder indem man für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bezugsweise 96960^c und 68360^c benutzt:

(2) $$f \cdot C_nH_{2m} = n \cdot 136160^c + m \cdot 38380 - (x + y)\,14700 + 580^c.$$

6. Die constante Differenz zwischen der Verbrennungswärme zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von Kohlenwasserstoffen wird demnach 159840^c.

Nach der Formel (2), deren Resultate selbstverständlich unabhängig von der benutzten Verbrennungswärme des Kohlenstoffs werden, berechnen sich folgende Werthe der Verbrennungswärme für die untersuchten Verbindungen:

	Berechnet.	Gefunden.
$C H_4$	213500^c	213530^c
$C_2 H_6$	373340	373330
$C_3 H_8$	533180	533500
$C_2 H_4$	334960	334800
$C_3 H_6$	494800	495200
$C_2 H_2$	311280	310570

Durch die Formeln (1) oder (2) kann man die Wahrscheinlichkeit der für die Kohlenwasserstoffe angenommenen Constitution untersuchen. Ich habe nach dieser Methode die gewöhnlich angenommene Constitution des Benzols einer Prüfung unterworfen. Nach derselben sollte Benzol 3 zweifache und 3 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten; dieser Annahme entspricht eine Verbrennungswärme, indem $x = y = 3$ ist:

$$f.C_6H_6 = 6 . 136160^c + 3 . 38380^c - 6 . 14700^c + 580^c.$$

Demnach sollte die Verbrennungswärme des Benzols 844480^c betragen; meine publicirten Versuche (siehe oben) geben aber den Werth 805800^c, d. h. einen um 38680^c geringeren Werth. Denkt man sich aber die 18 Valenzen der 6 Kohlenstoffatome als 9 einfache Bindungen befriedigt, wodurch jedes Kohlenatom durch 3 andere gebunden wird, so würde die Verbrennungswärme, indem $x = 9$ und $y = 0$ ist, folgenden Werth erhalten:

$$f.C_6H_6 = 6 . 136160^c + 3 . 38380^c - 9 . 14700^c + 580^c$$

oder 800380^c. Der beobachtete Werth weicht alsdann nur um 5420^c oder etwa $^1/_2$ Procent vom berechneten ab, während die Abweichung für die Annahme der 3 doppelten Bindungen 38680^c beträgt oder 7mal so gross wird. Ich habe hieraus geschlossen, dass das Benzol keine doppelten Bindungen enthalte, sondern 9 einfache Bindungen.

Um eine fernere Prüfung meiner Theorie zu erhalten, war es meine Absicht, die Verbrennungswärme des mit dem Benzol isomeren Dipropargyl zu untersuchen, und ich bin seit einiger Zeit mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigt. Unterdessen haben die Hrn. Berthelot und Ogier im letzten Hefte der Compt. rend. (91, 781) Untersuchungen über diesen Körper veröffentlicht. Obgleich die erhaltenen Werthe nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können, da die Verbrennung der Körper ziemlich unvollständig war, und beim Dipropargyl sich Kohlenstoff im Calorimeter ausgeschieden hatte, so werde ich doch die Werthe vom Standpunkte meiner Theorie aus näher prüfen.

Das Dipropargyl hat nach der allgemeinen Annahme die folgende Constitution:

$$CH_2—CH≡CH$$
$$CH_2—CH≡CH$$

Der Kohlenwasserstoff C_6H_6 enthält demnach 3 einfache und 2 dreifache Bindungen. Die letzteren sind nach dem oben Entwickelten ohne Einfluss auf die Bildungswärme, und in der Formel (2), welche die Verbrennungswärme angiebt, ist demnach $x = 3$, $y = 0$ zu setzen, denn es sind hier keine doppelten Bindungen. Es ist demnach:

für Dipropargyl $x + y = 3$,
„ Benzol $x + y = 9$,

und die Verbrennungswärme des mit dem Benzol isomeren Dipropargyls sollte demnach um (9—3) 14700^c oder um 88200^c grösser sein, als diejenige des Benzols.

Nun finden Berthelot und Ogier die Verbrennungswärme für Benzol und Dipropargyl beziehungsweise 776000^c und 853600^c; die Differenz dieser beiden Werthe beträgt demnach 77600^c. Diese Differenz nähert sich sehr derjenigen, welche ich aus der Formel (2) berechnet habe, nämlich 88200^c; der Unterschied beträgt etwas über 1 Proc. der Verbrennungswärme, und eine grössere Uebereinstimmung kann man wegen der Art der Verbrennung im Berthelot'schen Explosionsapparat nicht erwarten. Wahrscheinlich

sind die von Hrn. Berthelot und Ogier gefundenen Werthe beide zu klein; denn ihre Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols fällt um etwa $3^1/_2$ Proc. niedriger aus, als die meinige. Da aber ihre Messungen wahrscheinlich mit einem constanten Fehler behaftet sind, kann doch die Differenz wohl einigermaassen der Wahrheit entsprechen.

Die aus meiner Theorie folgende grosse Differenz in der Verbrennungswärme der isomeren Kohlenwasserstoffe, Benzol und Dipropargyl wird demnach durch die genannten Versuche von Berthelot und Ogier bestätigt, und ich betrachte diese Thatsache als eine sehr bedeutende Stütze für meine Theorie. Eine genaue Messung der Verbrennungswärme des Dipropargyls hoffe ich binnen einigen Wochen durchführen zu können.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
December 1880.

Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane;

von

Julius Thomsen.

Vor etwa einem halben Jahre publicirte ich in den Berichten der chem. Gesellsch. zu Berlin 13, 1321—34 die numerischen Werthe meiner Untersuchung über die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und entwickelte auf dieser Grundlage ein allgemein gültiges Gesetz für die Abhängigkeit der Verbrennungs- und Bildungswärme sämmtlicher Kohlenwasserstoffe von der Constitution derselben. Die Anwendung dieses Gesetzes auf die von mir später gemessene Verbrennungswärme des Benzols zeigte bestimmt, dass das Benzol keine doppelten Bindungen enthält, sondern dass seine 6 Kohlenstoffatome durch 9 einfache Bindungen verknüpft sein müssen.

Als meine citirte Abhandlung geschlossen war, empfing ich das eben erschienene Heft No. 20 der Compt. rend., in welchem Hr. Berthelot die numerischen Werthe seiner nach der Explosionsmethode durchgeführten Messung der Verbrennungswärme derselben Kohlenwasserstoffe publicirte. Während seine Werthe für die einfachsten Verbindungen, wie Methan, Kohlenoxyd und Cyan, mit den meinigen völlig übereinstimmten, zeigte sich eine bedeutende Abweichung bei den übrigen Körpern, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthalten.

Da ich bezüglich der Genauigkeit der von mir gemessenen Verbrennungswärme keinen Zweifel hegte, und da mir die Explosionsmethode zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper mit grösserem Kohlenstoffgehalt als unsicher erschien, habe ich auf die von Hrn. Berthelot publicirten Werthe keine Rücksicht genommen, und mich darauf beschränkt, dieselben zu erwähnen und auf die Abweichungen aufmerksam zu machen.

Vor Kurzem hat aber Hr. Berthelot im Compt. rend. 91, 738 seine Untersuchung bezüglich der Verbrennungswärme des Aethans wieder aufgenommen und revidirt, gelangt aber zu demselben numerischen Werthe wie vorher, und setzt dieselbe zu 389300^c fest, während ich 373330^c, d. h. um etwa 16000^c oder 4 Proc. weniger gefunden hatte.

Gleichzeitig theilte Hr. Berthelot mit, dass das für seine Versuche benutzte Aethan auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung von essigsaurem Natron dargestellt war. Da nun das für meine Versuche benutzte Aethan durch Zersetzung von Zinkäthyl mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und da ich, nachdem Hr. Berthelot seine Messung revidirt hatte, geneigt sein musste, dieselbe als genau anzunehmen, so schien mir die einfachste Erklärung der grossen Differenz zwischen den beiden Werthen diejenige zu sein, dass Hr. Berthelot mit Dimethyl, ich dagegen mit Aethylwasserstoff gearbeitet hatte, oder, mit anderen Worten, dass das Aethan in zwei isomeren Zuständen existiren könne, und dass die ungleich grosse Verbren-

nungswärme auf eine Ungleichheit der Valenzen des Kohlenstoffs hindeuten möchten.

Die Bedeutung eines solchen möglichen Resultates veranlasste mich dazu, die Sache näher zu untersuchen. Eine concentrirte, schwach erwärmte Lösung von essigsaurem Natron wurde durch einen Strom von 6 grossen Bunsen'schen Elementen elektrolysirt; der Platincylinder des positiven Pols, an welchem sich das Gemenge von Kohlensäure und Aethan entwickelt, hatte eine äussere Oberfläche von etwa 220 □cm.; der Strom gab etwa 5 Liter Gasgemenge in der Stunde. Das entwickelte Gas wurde mit concentrirter Kalilösung, rauchender Schwefelsäure und concentrirter Lösung von Kupferchlorür in starker Salzsäure behandelt, und zwar in der Art, dass die Absorptionsflüssigkeiten in Liebig'schen Kugelapparaten, jeder mit 6 Kugeln, enthalten waren. Durch ein solches System von Absorptionsapparaten wurde dasselbe Luftquantum viermal hindurchgezogen, indem die Absorptionsgefässe für jedes Mal frisch gefüllt wurden (der grösste Theil der Kohlensäure war schon vorher entfernt).

Die Zusammensetzung des in dieser Art gereinigten Aethans wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd in gewöhnlicher Art bestimmt; das Resultat ist folgendes:

CO_2	3,1355 Grm.
H_2O	1,9346 „

Aus diesen Werthen folgt die Zusammensetzung $C_2H_{6,033}$, und dass das Gas als reines Aethan, C_2H_6, zu betrachten ist, denn die Analyse gab nur 0,033 Atome Wasserstoff mehr, als der Formel entspricht.[1])

Die Verbrennungswärme des Gases wurde nun ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten gemessen, mit welchen ich diejenige des aus Zinkäthyl dargestellten Aethans vorher bestimmt hatte. Ich gebe unten das Resultat solcher 4 Versuche, stelle aber zur Vergleichung diejenigen Werthe, welche ich vorher für das mittelst Zinkäthyl dargestellte Aethan gefunden und a. a. O. publicirt hatte.

---

[1]) Die Analyse des aus Zinkäthyl dargestellten Aethans hatte vorher für dieses Präparat die Zusammensetzung $C_2H_{6,054}$ gegeben.

Aethylwasserstoff.		Dimethyl.	
372770^c		371420^c	
371950	373330^c	372540	373170^c
375280		375660	
		373050	

Aus diesen Zahlen geht nun hervor:

1) dass das aus Zinkäthyl und das durch Elektrolyse der Essigsäure dargestellte Aethan eine gleich grosse Verbrennungswärme besitzen, und zwar beträgt sie 373250^c;
2) dass Aethylwasserstoff und Dimethyl wahrscheinlich als identische Körper zu betrachten sind;
3) dass die von Hrn. Berthelot für Aethan angenommene Verbrennungswärme, 389300^c, um etwa 16000^c zu hoch ist.

Die Ursache der grossen Abweichungen zwischen der von Hrn. Berthelot publicirten, nach der Explosionsmethode gemessenen Verbrennungswärme und den von mir gefundenen Werthen mag wohl theils in einer Ungenauigkeit in den Angaben des Explosionscalorimeters zu finden sein, theils aber auch in der Benutzung von unreinen Präparaten. So findet Hr. Berthelot für Propan eine Verbrennungswärme, die um 20000^c von derjenigen abweicht, welche ich gefunden habe; aber sein Präparat war sehr unrein; es enthielt in einem Versuche nur 48 Proc. Propan, im zweiten 97 Proc., während der Rest aus Wasserstoff und Stickstoff bestand. Mit so stark verunreinigten Präparaten kann man keine genauen Resultate erwarten. Das für meine Untersuchungen benutzte Propan zeigte bei der Elementaranalyse eine Zusammensetzung $C_3H_{8,011}$ und ist demnach wohl als ein reiner Körper anzunehmen. Ich werde später auf diese Unsicherheit der Angaben Hrn. Berthelot's zurückkommen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
December 1880.

Ueber Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen;

von

Dr. M. Andresen.

R. Hirsch (Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1980) führte vermittelst Salzsäure den von R. Schmitt und Bennewitz (dies. Journ. [2] 8, 1) aus dem salzsauren Paramidophenol durch Chlorkalksolution dargestellten und als Dichlorazophenol beschriebenen Körper in Dichloramidophenol über und folgerte aus dieser Umlagerung, dass die Substanz keine Azoverbindung sein könnte, sondern als Chlorchinonimid aufgefasst werden müsste. R. Schmitt (dies. Journ. [2] 19, 312) zeigte darauf, wie wenig entscheidend für die Constitution seiner Verbindung diese Umsetzung mit Salzsäure sei. Aber dennoch trat derselbe der Ansicht von Hirsch bei, nachdem er gefunden hatte, dass auch das salzsaure Paraamidophenetol durch die Chlorkalkreaction unter Abspaltung des Aethyls in dieselbe Verbindung überzuführen ist.

Fasst man nun das Derivat des Paramidophenols als Chlorchinonimid, $C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\ >\\ NH\end{matrix}$, auf, so findet dessen Entstehungsreaction, sowie namentlich auch der Umstand, dass eine isomere Verbindung aus dem Orthoamidophenol nicht darzustellen ist, eine befriedigende Interpretation, und es erklärt sich ferner der specifisch chinonartige Geruch der Substanz. Im Widerspruch mit dieser Constitution steht aber die glatte und quantitativ verlaufende Ueberführung der Verbindung durch nascirenden Wasserstoff in Paramidophenol, und durch schweflige Säure in Paramidophenolsulfonsäure. Diese Umsetzungen würden sich unmöglich mit solcher Leichtigkeit vollziehen, wenn das Chlor an einem der Kohlenstoffatome des Benzolrestes gebunden wäre, wie dieses in dem Chlorchinonimid angenommen wird. Eine andere Bindung des Chlors ist aber nur möglich, da der chinonartige Habitus

der Verbindung wohl ausser Zweifel steht, sobald man den Körper als Chinochlorimid auffasst, also als Chinonimid, in welchem die eine Stickstoffaffinität durch Chlor gesättigt ist: $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ > \\ NCl \end{matrix}$. Das gesammte chemische und physikalische Verhalten des Körpers, namentlich auch die explosionsartige Zersetzung, welche derselbe erleidet, sobald er nur wenig Grade über seinen Schmelzpunkt, der bei 86° liegt, erhitzt wird, findet in dieser neuen Auffassung über seine Constitution eine genügende und ungezwungene Erklärung.

In dem Chinonchlorimid ist aber das Anfangsglied von Verbindungen gewonnen, durch welche noch weitere Aufschlüsse über die Constitution der Chinone zu erwarten sind. Zunächst lag die Aufforderung nahe, die Homologen des Chinonchlorimids zu studiren, um weitere Stützpunkte für die angenommene Constitution zu gewinnen.

Einen Beitrag in dieser Beziehung hoffe ich durch die nachstehende Untersuchung des Thymochinonchlorimids und seiner Umsetzungen, welche ich auf Veranlassung von Prof. Schmitt ausführte, zu liefern.

Das für die Untersuchung benutzte Thymol, welches vollkommen farblos und in grossen Krystallen ausgebildet war, zeigte eigenthümlicher Weise den Schmelzpunkt 51°, während derselbe zu 44° angegeben wird. Von der Reinheit des Thymols überzeugte ich mich durch die Analyse[1]) und durch den Siedepunkt, der bei 229,9° (corr.) lag, genau so, wie er bisher gefunden wurde.

Salzsaures Paramidothymol.

Zur Darstellung des Paramidothymols wurde das aus Thymolnatrium, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure nach den Angaben von Schiff (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1500) gewonnene Nitrosothymol vermittelst Zinn und Salzsäure in das schön krystallisirende, salzsaure Paramidothymol-Zinn-

[1]) Dieselbe ergab folgende Werthe: 79,8 % C und 9,4 % H, während sich aus der Formel $C_{10}H_{14}O$ 80,00 % C und 9,33 % H berechnen.

chlorür übergeführt, und dessen wässrige Lösung dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn man bei der Amidirung so verfährt, dass auch das gebildete Zinnchlorür als hydrirendes Agens benutzt wird, und vor Allem einen zu grossen Ueberschuss an Salzsäure vermeidet, so ist es nicht nothwendig, das Zinndoppelsalz in Substanz darzustellen. Verdünnt man die aus 40 Grm. Thymol erhaltene, noch saure Lösung des Zinndoppelsalzes auf etwa 4 Liter, so ist schon nach 4—5stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Ausfällung des Zinns vollständig. Schiff schlägt in seiner Abhandlung zur Zerlegung des Doppelsalzes die einfachere Manipulation vor, eine heiss gesättigte Lösung desselben in ein kleines Volumen kaltes Wasser zu giessen; es soll hierbei das schwerer lösliche salzsaure Paramidothymol zinnfrei ausfallen. Ich habe dieses Verfahren wiederholt und gefunden, dass dasselbe keineswegs ausnahmslos günstige Resultate liefert und dass, wenn man auf diese Weise alles Zinndoppelsalz zerlegen will, die Methode ebenso langwierig wird, wie die gewöhnliche der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff. Da es sich in meinem Falle überdies nur darum handelte, eine verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Paramidothymols zu erhalten, die von Schiff beobachtete Zersetzung desselben beim Concentriren der Lösung demnach nicht in Frage kam, so habe ich von der Schiff'schen Reinigungsmethode keinen Gebrauch gemacht; übrigens lässt sich das salzsaure Paramidothymol auch durch Einengen der wässrigen Lösung in schönen, fast farblosen Krystallen erhalten, wenn man nur dafür sorgt, dass sich an den Wandungen des Abdampfgefässes keine Krystallkrusten ansetzen.

Thymochinonchlorimid.

Tröpfelt man unter Umrühren — zweckmässig aus einer Glashahnbürette — eine nicht zu verdünnte Chlorkalksolution zu einer kalt gesättigten angesäuerten Lösung von salzsaurem Paramidothymol, so bewirken schon die ersten Tropfen die Bildung einer weissen Emulsion, während die Flüssigkeit alsbald eine schwach violette Färbung annimmt. Bei wei-

terem Zusatz von Chlorkalksolution nimmt die Emulsion in demselben Verhältniss zu, als die Intensität der Violettfärbung abnimmt, bis zuletzt ein Punkt kommt, wo sich ein öliger Körper aus der Emulsion abzuscheiden beginnt, welcher theilweise in röthlich violetten Tropfen zu Boden sinkt, theilweise aber auf der Oberfläche schwimmend sich erhält und alsdann gelb erscheint. Das Ende der Reaction erkennt man mit grosser Schärfe daran, dass das zu Boden gefallene Oel dieselbe rein gelbe Farbe angenommen hat, wie die darüber stehende Flüssigkeit, was in der Regel erst eintritt, wenn ein Ueberschuss von Chlor, der durch kräftige Bewegung der Flüssigkeit möglichst zu beschränken ist, sich durch seinen Geruch bemerkbar macht. Erfolgt die Bildung des Thymochinonchlorimids, als welches das gelbe Oel durch die Analyse und durch sein Verhalten erkannt wurde, aus neutraler Lösung, so ist einerseits die Violettfärbung viel intensiver und der Uebergang aus dem Violetten in's Gelbe viel schärfer, als es der Fall ist, wenn die Lösung vorher angesäuert wurde, während andererseits die Reinheit des aus neutraler Lösung erhaltenen Productes durchaus zu wünschen übrig lässt.

Schwefelsaures Paramidothymol, welches bei entsprechender Behandlung mit Chlorkalksolution ebenfalls in Thymochinonchlorimid überzuführen ist, eignet sich deshalb weniger zur Darstellung des letzteren, weil das massenhaft gleichzeitig gebildete Calciumsulfat das Ausschütteln mit Aether sehr stört.

Extrahirt man die Emulsion nach der Reaction mit Aether, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren das Thymochinonchlorimid als gelb gefärbtes Oel von durchdringendem chinonartigem Geruch, welches in trocknem Zustande bei -21^{0} noch nicht erstarrt. Ein einziges Mal jedoch waren einige Tropfen des noch feuchten Thymochinonchlorimids bei längerem Stehen in einem Kölbchen bei Zimmertemperatur in langen spiessigen Nadeln erstarrt; spätere Versuche, die Umstände zu ermitteln, welche die Krystallisation der Verbindung bedingen, waren ohne Erfolg. Das Thymochinonchlorimid verflüchtigt sich schon bei Zimmer-

temperatur sehr stark und färbt die zum Trocknen desselben dienende Schwefelsäure intensiv dunkel. Mit Wasserdämpfen lässt es sich unzersetzt destilliren, dagegen scheiterten die Versuche, die trockne Verbindung für sich zu vergasen, an der explosionsartigen Zersetzung, welche dieselbe zwischen 160° und 170° mit Hinterlassung einer verhältnissmässig geringen Menge kohligen Rückstandes erleidet. Verpuffung trat auch dann noch ein, als der Versuch der Destillation bei auf 140 Mm. vermindertem Luftdruck angestellt wurde.

Unter seiner Zersetzungstemperatur besitzt das Thymochinonchlorimid hingegen eine gewisse Beständigkeit; es hält sich an der Luft unverändert und kann auch im trocknen Zustande auf 100° und höher erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Zum Zwecke der Reinigung destillirt man es mit Wasserdämpfen und schüttelt das Destillat mit Aether aus, die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Von den letzten Spuren des Aethers befreit man das Oel im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Analysen, welche, soweit es sich um die Bestimmung der verbrennlichen Bestandtheile handelte, mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

1) 0,3605 Grm. lieferten 0,8114 Grm. CO_2 und 0,2051 Grm. H_2O, entsprechend 61,4% C und 6,3% H.

2) 0,3400 Grm. Substanz ergaben 0,7649 Grm. CO_2 und 0,1970 Grm. H_2O, entsprechend 61,3% C und 6,4% H.

3) 0,4393 Grm. Substanz lieferten 0,3096 Grm. AgCl, entsprechend 17,4% Cl.

4) Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung mit 0,8197 Grm. lieferte 46,1 Ccm. N von 8° und 756 Mm. Bar., entsprechend 6,7% N.

Aus der Formel $C_{10}H_{12}NClO$ berechnet sich:			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	= 120	= 60,76%	61,4	61,3	—	—
H_{12}	= 12	= 6,07 „	6,3	6,4	—	—
Cl	= 35,5	= 17,97 „	—	—	17,4	—
N	= 14	= 7,09 „	—	—	—	6,7
O	= 16	= 8,11 „				
	197,5	100,00				

Da die Neigung des Thymochinonchlorimids zum Krystallisiren eine so äusserst geringe und die oben beschriebene Methode der Reinigung desselben eine ziemlich langwierige Arbeit ist, so versuchte ich durch Einwirkung von Brom oder unterbromiger Säure auf salzsaures Paramidothymol die Darstellung eines krystallisirten Thymochinonbromimids.

Tröpfelt man aus einer Glashahnbürette eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium[1]) zu der angesäuerten Lösung von salzsaurem Paramidothymol, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und es scheiden sich, namentlich bei kräftigem Schütteln, röthlich violette Flocken aus, welche sich bei weiterem Zusatz vermehren und eine hellere Färbung annehmen. Die Reaction ist beendigt, sobald die Färbung der abgeschiedenen Flocken in's Hellgelbe übergegangen ist. Brom bewirkt auch für sich unter genau denselben Erscheinungen die Bildung dieses Körpers; am besten lässt man dieses dampfförmig oder in Wasser gelöst einwirken.

Das Product ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich dagegen in Wasser, und schiesst beim Verdunsten der Lösungsmittel in strahlenförmig vereinigten Krystallen an. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich sehr leicht in öligen Tropfen, die schon im Kühlrohr krystallinisch erstarren. So gereinigt und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung umkrystallisirt, stellt die Verbindung citronengelbe, prachtvoll schimmernde Blättchen dar, die bei 47° sich verflüssigten. Dieser Schmelzpunkt, so wie der ganze Habitus der Substanz liess mir keinen Zweifel, dass ich Thymochinon unter den Händen hatte. Durch die Analyse wurde dieses bestätigt:

1) 0,1987 Grm. Substanz lieferten 0,5329 Grm. CO_2 und 0,1402 Grm. H_2O, entsprechend 73,1% C und 7,8% H.

2) 0,2225 Grm. Substanz lieferten 0,5955 Grm. CO_2 und 0,1537 Grm. H_2O, entsprechend 73,0% C und 7,7% H.

---

[1]) Zu ihrer Darstellung wurde Brom bis zur Sättigung in eine kalt gehaltene Lösung von Natronhydrat eingetragen.

Die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ verlangt:			Gefunden.	
			I.	II.
C_{10} =	120 =	73,17 %	73,1	73,0 %
H_{12} =	12 =	7,32 „	7,8	7,7 „
O_2 =	32 =	19,51 „		
	164	100,00		

Die Umsetzung vollzieht sich quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6\begin{matrix}H\\H\\NH_2\,HCl\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix} + Br_2 + H_2O = C_6\begin{matrix}H\\H\\O\\\\O\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix} > + 2HBr + H_4NCl.$$

Zum Beleg habe ich auch die Menge des verbrauchten Broms und des gebildeten Ammoniaks bei der Reaction bestimmt.

1) 50 Ccm. einer Lösung von salzsaurem Paramidothymol, welche im Ccm. 0,0129 Grm. Substanz enthielt, erforderte 22 Ccm. einer Lösung von unterbromigsaurem Natrium, entsprechend 0,5236 Grm. Brom, da der Wirkungswerth im Ccm. = 0,0238 Grm. Brom betrug.

2) 50 Ccm. dieser Lösung erforderten zur Chinonbildung 0,5300 Grm. Bromdampf, welcher in einem Retörtchen entwickelt und vermittelst der Luftpumpe durch die Lösung geleitet wurde.

	Gefunden.	
Berechnet.	I.	II.
0,5110 Grm. Brom.	0,5236	0,5300

Ebenso lieferten zwei Ammoniakbestimmungen gut stimmende Resultate.

Bei Anwendung von 0,6439 Grm. Substanz sollten 0,0543 Grm. entstehen, und es wurden 0,0595 und 0,0521 Grm. H_3N gefunden.

Nachdem somit feststand, dass durch die Einwirkung von Brom auf das Amidothymol sich nur Thymochinon bildet, so erschien es von Interesse, das Verhalten des Broms gegen salzsaures Paramidophenol zu prüfen. Schon die ersten Tropfen zugesetzter Bromlösung bewirken in einer Lösung des salzsauren Paramidophenols eine tief violette Färbung, die bei Beendigung der Reaction in Roth über-

geht. War die Lösung des salzsauren Amidophenols concentrirt genug, so schied sich gegen das Ende der Reaction ein rothbraun gefärbter Körper aus, dessen Identität mit dem gewöhnlichen Chinon schon durch seinen Geruch wahrscheinlich wurde. Gelangten indessen verdünntere Lösungen zur Verwendung, so trat keine Ausscheidung der rothbraunen Flocken ein. Der durch Destillation mit Wasserdämpfen und nachherige Sublimation gereinigte Körper stellte lange, gelbe, spiessige Nadeln dar vom Schmelzpunkt 114°, wodurch die Identität desselben mit Chinon ausser Zweifel gestellt war. Die Ausbeutebestimmung, welche in der Weise ausgeführt wurde, dass eine verdünnte Lösung des salzsauren Paramidophenols in Chinon und dieses durch schweflige Säure in Hydrochinon übergeführt wurde, dessen Menge sich ohne erheblichen Verlust bestimmen liess, ergab 81%.

Die Methode, vermittelst Brom das Chinon resp. Thymochinon aus den entsprechenden Amidophenolen darzustellen, hat demnach einen praktischen Werth.

Diese Resultate, nach welchen es unmöglich ist, durch die Einwirkung von Brom auf die Paramidophenole die Chinonbromimide darzustellen, haben insofern ein theoretisches Interesse, weil es auch nicht gelingt, das Ammoniak durch Brom in den Bromstickstoff überzuführen.

Verhalten des Thymochinonchlorimids gegen concentrirte Salzsäure.

Die Beobachtung von R. Hirsch, dass das Chinonchlorimid sich durch Behandlung mit conc. Salzsäure in salzsaures Dichloramidophenol überführen lässt, lieferte für die Erkenntniss der Constitution der fraglichen Körperclasse neue Gesichtspunkte. Um daher auf der einen Seite die Zugehörigkeit des durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf salzsaures Paramidothymol erhaltenen Oeles zur Reihe der Chinonchlorimide noch weiter festzustellen, als es durch die bisherigen Beweismittel schon geschehen ist, sowie andererseits den Einfluss des Eintritts der beiden Alkylgruppen in das Molekül des Chinonchlorimids zu studiren, liess ich conc. Salzsäure auf das Thymochinonchlorimid einwirken. Waren die beiden

Alkylgruppen ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction, so war als Product salzsaures Dichloramidothymol nach folgender Gleichung zu erwarten:

$$C_6 \begin{matrix} H_2 \\ NCl \\ O \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > + 2HCl = C_6 \begin{matrix} Cl_2 \\ NH_2HCl \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}.$$

Der Verlauf der Umsetzung ist aber ein wesentlich anderer.

Uebergiesst man Thymochinonchlorimid mit dem 4- bis 5fachen Volumen rauchender Salzsäure und erwärmt es, so tritt plötzlich unter Entbindung variabler Mengen Chlor heftiges Sieden der Flüssigkeit ein und der Gefässinhalt gesteht in wenig Augenblicken zu einem hellgelben Krystallbrei. Die Umsetzung vollzieht sich auch ohne äussere Wärmezufuhr bei längerem Zusammenstehen der Ingredienzien, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür sorgt, dass zwischen den nicht mischbaren Flüssigkeiten stets neue Berührungsflächen vorhanden sind.

Da von vornherein aus der Veränderlichkeit der in Freiheit gesetzten Chlormenge, welche durch mehrere Bestimmungen constatirt wurde, auf secundäre Wirkungen des Chlors zu schliessen war, so liess ich die Umsetzung in verschlossenen Gefässen und ohne Wärmezufuhr, demnach unter Umständen sich vollziehen, die bei jedem folgenden Versuch leicht wieder einzuhalten waren. Trennt man durch Filtration den gebildeten Krystallbrei von der anhängenden Flüssigkeit, so erkennt man auf den ersten Blick, dass kein einheitliches Product vorliegt: die Krystalle zeigen sich imprägnirt mit einem gelben, durchdringend riechenden, öligen Product, dessen Verschiedenheit von Thymochinonchlorimid leicht nachzuweisen war. Durch Aether können die Producte scharf in einen löslichen und unlöslichen Theil getrennt werden.

I. In Aether unlöslich:

Salzsaures Monochloramidothymol.

Diese Verbindung bleibt als gelbe Krystallmasse zurück, wenn man das Rohprodnct der Einwirkung von Salzsäure

auf Thymochinonchlorimid durch Wasser verdünnt, mit Aether ausschüttelt, die ätherische Lösung abhebt und den wässrigen Rückstand, welcher die obige Amidoverbindung suspendirt enthält, filtrirt. Dieselbe ist löslich in Alkohol, kaltem und warmem Wasser und kann durch successives Eintröpfeln von conc. Salzsäure in die conc. wässrige Lösung in farblosen, oft einige Millimeter langen Nadeln oder Prismen erhalten werden. Erfolgt die Krystallisation der Verbindung durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung, so resultiren centimeterlange, sternförmig gruppirte, farblose Nadeln; sie lässt sich ausserdem bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Nadeln unzersetzt sublimiren.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2872 Grm. Substanz lieferten 0,5362 Grm. CO_2 und 0,1730 Grm. H_2O, entsprechend 50,0% C und 6,7% H.

2) 0,2687 Grm. Substanz lieferten 0,4995 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. H_2O, entsprechend 50,7% C und 6,6% H.

3) 0,4965 Grm. Substanz lieferten 0,2635 Grm. AgCl, entsprechend 29,8% Cl.

4) 0,4965 Grm. Substanz lieferten nach der Dumas'schen Methode bei 747 Mm. Bar. und 8° 26,2 Ccm. N, reducirt auf 760 Mm. und 0° = 24,7 Ccm. N = 0,031028 Grm. N, entsprechend 6,2% N.

Berechnet für $C_6 \begin{matrix} H \\ Cl \\ NH_2HCl \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	= 120	= 50,85	50,9	50,7	—	—
H_{15}	= 15	= 6,35	6,7	6,6	—	—
Cl_2	= 71	= 30,08	—	—	29,8	—
N	= 14	= 5,93	—	—	—	6,2
O	= 16	= 6,79				
	236	100,00				

II. In Aether löslich:

a) Dichlorthymochinon.

Der in Aether lösliche Theil des Umsetzungsproductes von Thymochinonchlorimid und conc. Salzsäure stellt nach

dem Abdunsten des Aethers ein gelbes Oel dar, aus dem sich bei längerem Stehen grosse rhombische Tafeln von Dichlorthymochinon abscheiden. Schneller und in grösserer Menge lässt sich das Dichlorthymochinon isoliren, wenn man das Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft; die gegen das Ende der Destillation übergehenden Antheile erstarren dann meist schon im Kühlrohr. Der erhaltene Krystallbrei wurde auf ein Filter gebracht und mit wenig Alkohol, dessen Lösungsfähigkeit für Dichlorthymochinon in der Kälte ziemlich gering ist, wiederholt ausgewaschen. In heissem Alkohol ist das Dichlorthymochinon leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben, scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln grösstentheils wieder aus. Ohne jeden Materialverlust reinigt man die Substanz, wenn man zu der alkoholischen Lösung so lange heisses Wasser setzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, und alsdann erkalten lässt. Mit dem von Carstanjen[1]) zuerst dargestellten Dibromthymochinon hat es die grösste Aehnlichkeit und vor Allem auch die Eigenthümlichkeit gemein, dem zerstreuten Tageslichte längere Zeit exponirt, eine bräunliche Färbung anzunehmen und durch schweflige Säure nicht hydrirt zu werden. Dasselbe hat den Schmelzpunkt 99°. Bei der Analyse desselben wurden folgende Zahlen gewonnen:

1) 0,1274 Grm. ergaben 0,2397 Grm. CO_2 und 0,0530 Grm. H_2O, entsprechend 51,3 % C und 4,6 % H.

2) 0,2267 Grm. ergaben 0,2828 Grm. AgCl, entspr. 30,9 % Cl.

Nach der Formel $C_6 \begin{cases} Cl_2 \\ O \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$

	berechnet:			Gefunden:
C_{10}	= 120	= 51,50 %		51,3
H_{10}	= 10	= 4,29	„	4,6
Cl_2	= 71	= 30,47	„	30,9
O_2	= 32	= 13,74	„	
	233	100,00		

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 50.

b) Monochlorthymochinon.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Gewinnung des Dichlorthymochinons enthalten ausser erheblichen Mengen dieses Körpers noch ein gelb gefärbtes Oel gelöst, welches selbst beträchtliche Lösungsfähigkeit für Dichlorthymochinon besitzt, so dass auch nach dem Abdunsten des Alkohols der Rückstand flüssig bleibt. Aus der alkoholischen Lösung des Gemenges schied sich bei längerem Stehen ein Theil des Dichlorthymochinons in gelben Krystallen aus. Die mitgetheilte Beobachtung, dass bei der Destillation der in Aether löslichen Körper mit Wasserdämpfen die zuletzt übergehenden Antheile fast aus reinem Dichlorthymochinon bestehen, gab mir Veranlassung, den gleich anfangs verflüchtigten Theil der Destillationsproducte, ein ziemlich leicht bewegliches Oel, analytisch zu untersuchen.

Die Analysen der stickstofffreien, aber chlorhaltigen Substanz ergaben indessen keine auf eine bestimmte Verbindung stimmende Zahlen, stets wurde zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff, aber zu viel Chlor gefunden.

Carstanjen, welcher durch directe Bromirung des Thymochinons Mono- und Dibromthymochinon darstellte, befand sich in Bezug auf die Reindarstellung des Monobromthymochinons in ganz derselben Lage; auch hier scheiterte das Bestreben, das monobromirte Thymochinon als einheitliche Verbindung zu charakterisiren, an der Schwierigkeit, es rein darzustellen, insbesondere an der Trennung vom Dibromthymochinon.

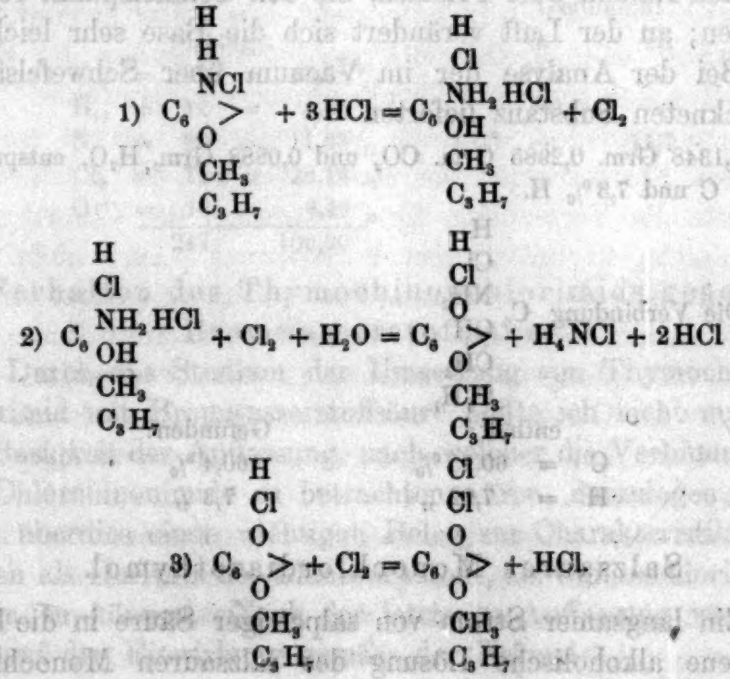
Die ölige Lösung des Dichlorthymochinons lieferte bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure reines Thymohydrochinon, dessen Schmelzpunkt bei 139°, also übereinstimmend mit den Angaben von Carstanjen, gefunden wurde.

Diese Reaction, welche Carstanjen ebenfalls an den gebromten Thymochinonen feststellte, sowie die Eigenschaft des öligen Gemenges durch alkoholische Kalilösung leicht in die entsprechenden Hydroxyverbindungen des Thymochinons überzugehen, lassen keinen Zweifel darüber, dass der in Aether lösliche Theil der Umsetzungsproducte von Thymochinonchlorimid durch Salzsäure aus Mono- und Dichlor-

thymochinon besteht. Einen beachtenswerthen Beweis für die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung geben die ausgeführten Analysen. Monochlorthymochinon verlangt 60,45% C, Dichlorthymochinon 51,5% C. Die Analyse ergab 56,4% C.

Dieser Befund spricht für ein Gemisch der beiden gechlorten Thymochinone, welches aus 54,89% Monochlorthymochinon und 45,11% Dichlorthymochinon besteht. Die Chlorbestimmung des so zusammengesetzten Gemenges würde dann 23,56% Cl ergeben, während durch die Analyse ein Chlorgehalt von 23,6% constatirt wurde.

Die mitgetheilten Thatsachen über die Umsetzung zwischen Thymochinonchlorimid und Salzsäure, zu welchen noch die hinzuzufügen ist, dass nach Abscheidung der beschriebenen Producte durch Aether und Filtration, in der wässrigen Mutterlauge durch Natronlauge reichliche Mengen von Ammoniak entwickelt werden, bilden hinreichendes Material, die theoretischen Gesichtspunkte der Reaction festzustellen. Durch secundäre Einwirkung des frei werdenden Chlors auf die ursprünglich allein gebildete monochlorirte Amidoverbindung entstehen die gechlorten Thymochinone nach den Gleichungen:



Damit ist auch klargelegt, dass bei der Einwirkung von Chlorkalksolution auf eine siedend heisse Lösung von salzsaurem Paramidothymol in conc. Salzsäure ein reichhaltiges Gemenge der beiden oben beschriebenen gechlorten Thymochinone entsteht, deren ätherischer Auszug beim Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel zurücklässt, welches in kurzer Zeit erstarrt und alsdann eine leichte Abtrennung der zweifach gechlorten Verbindung gestattet.

Monochloramidothymol.

Durch kohlensaures Natron entsteht in der wässrigen Lösung des salzsauren Monochloramidothymols eine weisse Emulsion, aus welcher sich im Moment darauf das monochlorirte Amidothymol in grossen Flocken abscheidet. Da diese Base sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit grünlicher Färbung auflöst, so ist der Zusatz des letzteren einzustellen, sobald sich die grüne Farbe zu zeigen beginnt. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, sie krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in grossen schimmernden Nadeln oder Prismen, die den Schmelzpunkt 100,5° besitzen; an der Luft verändert sich die Base sehr leicht.

Bei der Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten

0,1348 Grm. 0,2985 Grm. CO_2 und 0,0888 Grm. H_2O, entsprech. 60,4 % C und 7,3 % H.

Die Verbindung $C_6 \begin{matrix} H \\ Cl \\ NH_2 \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$

enthält:		Gefunden:
C =	60,15 %	60,4 %
H =	7,02 „	7,3 „

Salzsaures Monochlordiazothymol.

Ein langsamer Strom von salpetriger Säure in die kalt gehaltene alkoholische Lösung des salzsauren Monochlor-

amidothymols geleitet, diazirt das letztere; die gebildete Diazoverbindung gelangt in kleinen schneeweissen Flocken zur Abscheidung, wenn man die alkoholische Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Aether versetzt und kurze Zeit stehen lässt. Das Diazoproduct lässt sich auch erhalten, wenn man die fein gepulverte Amidoverbindung in Aether suspendirt und salpetrige Säure einleitet. Das salzsaure Monochlordiazothymol, als welches die Verbindung durch die Analyse erkannt wurde, krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen farblosen, oft fächerförmig vereinigten Nadeln, die beim Erhitzen explosionsartig verbrennen. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

1) 0,4198 Grm. lieferten 0,7419 Grm. CO_2 und 0,1983 Grm. H_2O, entsprechend 48,2% C und 5,2% H.

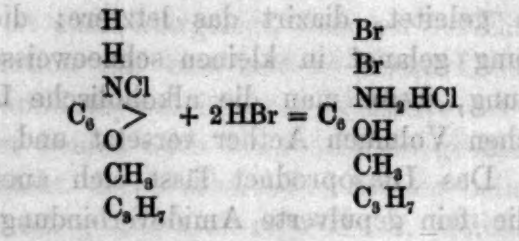
2) 0,4832 Grm. lieferten nach Dumas 46,6 Ccm. N von 6° und 756 Mm. Bar., entsprechend 11,7% N.

Die Verbindung $C_6 \begin{matrix} H \\ Cl \\ Cl \\ N \\ N \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$

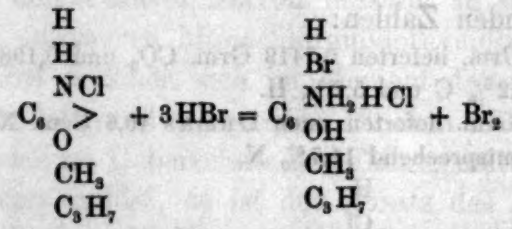
	verlangt:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	=	48,58 %	48,2	—
H_{12}	= 12	=	4,86 „	5,2	—
N_2	= 28	=	11,33 „	—	11,7
Cl_2	= 71	=	28,14 „		
O	= 16	=	6,49 „		
	247		100,00		

Verhalten des Thymochinonchlorimids gegen Bromwasserstoffsäure.

Durch das Studium der Umsetzung von Thymochinonchlorimid mit Bromwasserstoffsäure hoffte ich nicht nur die Haltlosigkeit der Auffassung, nach welcher die Verbindungen als Chlorchinonimide zu betrachten wären, darzulegen, sondern überdies einen wichtigen Beleg zur Charakteristik derselben als Derivate des Chlorstickstoffs, als Chinonchlorimide, geben zu können. Nach der letzteren Auffassung war der Verlauf der Einwirkung gemäss der Formel:



zu erwarten. Es konnte aber auch, weil eine analoge Umsetzung wie durch Chlorwasserstoffsäure wahrscheinlich war, die Substitutionsfähigkeit von nur einem Benzolwasserstoff durch Brom stattfinden, und die Umsetzung nach der Gleichung:



verlaufen, während wenn das Chlor in dem Benzolrest angelagert wäre, die Bildung von bromwasserstoffsaurem Chlorbromamidothymol, beziehungsw. bromwasserstoffsaurem Monochloramidothymol sich vollziehen müsste. Durch das Studium der Reactionsproducte ist festgestellt, dass ausser bromwasserstoffsaurem Monobromamidothymol ganz analog der Salzsäure-Reaction gebromte Thymochinone gebildet werden. Die Reaction befriedigt demnach nur theilweise die an sie geknüpften Erwartungen; sie steht aber mit der Auffassung, als hätte die Verbindung die Constitution des Chlorthymochinonimids, in unlöslichem Widerspruch. Dass nicht das salzsaure Salz der gebromten Base entsteht, scheint mir in der schwachen Bindung dieser halogensubstituirten Basen mit Säuren eine genügende Erklärung zu finden, es musste deshalb die im Ueberschuss vorhandene Bromwasserstoffsäure während der Reactionsbewegung durch Massenwirkung zur Geltung kommen.

Setzt man mässig concentrirte Bromwasserstoffsäure zu Thymochinonchlorimid, so färben sich beide schon in der Kälte intensiv braun, letzteres wird dickflüssiger, und beim Erwärmen scheiden sich unter weiterer Zunahme der Inten-

sität der Färbung grosse gelbliche Flocken eines Productes aus, welches an Aether die gebromten Thymochinone abgiebt, während darin unlösliches bromwasserstoffsaures Monobromamidothymol zurückbleibt. Für die Darstellung möglichst reiner Producte ist es empfehlenswerth, nach der Bildung der Amidoverbindung mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen und nun noch kurze Zeit zu kochen; die dunkle Färbung der Flüssigkeit macht hierbei einer mehr gelblichen Platz und man erhält bei der Trennung mit Aether wesentlich reinere Producte, als wenn man, ohne zu verdünnen, die Reaction zu Ende führt.

Das in Aether unlösliche

bromwasserstoffsaure Monobromamidothymol

löst sich in Wasser und Alkohol und wird aus der conc. wässrigen Lösung durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure in farblosen Nadeln erhalten, welche, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale folgende Zahlen ergaben:

0,3093 Grm. lieferten 0,4213 Grm. CO_2 und 0,1382 Grm. H_2O, entsprechend 37,1 % C und 4,9 % H.

Für $C_6\begin{matrix}H\\Br\\NH_2\,HBr\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$

	berechnet:	Gefunden:
C	= 36,92 %	37,1 %
H	= 4,61 „	4,9 „

Monobromamidothymol.

Kohlensaures Natron fällt aus der verdünnten wässrigen Lösung die freie Base, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange farblose Prismen darstellt, die sich an der Luft sehr bald intensiv violett färben. Die Mutterlaugen von der Darstellung der Base entwickeln, mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, massenhaft Brom.

Das Resultat einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist folgendes:

0,1736 Grm. lieferten 0,3144 Grm. CO_2 und 0,0947 Grm. H_2O, entsprechend 49,4 % C und 6,1 % H.

Berechnet:	Versuch:
49,18 % C	49,4 % C
5,74 „ H	6,1 „ H

Der in Aether lösliche Theil der Umsetzungsproducte von Thymochinonchlorimid und Bromwasserstoffsäure bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als ein gelbes Oel zurück, welches nach der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei es sich dunkler färbt, zu einem öldurchtränkten Krystallbrei erstarrt. Mit wenig kaltem Alkohol übergossen, löst sich der ölige Körper, während eine schön gelbe Krystallmasse zurückbleibt. Durch wiederholtes Auswaschen mit wenig Alkohol und Umkrystallisiren durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung erhält man schöne citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 73,5°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1584 Grm. lieferten 0,2179 Grm. CO_2 und 0,0500 Grm. H_2O, entsprechend 37,5 % C und 3,5 % H.

Aus diesen Zahlen resultirte, dass das von Carstanjen zuerst dargestellte Dibromthymochinon vorlag.

Für $C_6 \begin{matrix} Br_2 \\ O \\ O \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$

	berechnet:	Gefunden:
C =	37,27 %	37,5 %
H =	3,10 „	3,5 „

Die Eigenschaften des durch die Bromwasserstoffreaction erhaltenen Dibromthymochinons, insbesondere der Schmelzpunkt, stimmen mit denjenigen des Dibromthymochinons von Carstanjen genau überein. Der in Alkohol leichter lösliche Theil des Krystallbreies ist ein Oel, dessen Dämpfe die Schleimhäute stark angreifen und welches, da es nicht nur durch gelöstes Dibromthymochinon verunreinigt war, sondern auch schon bei der Destillation mit Wasserdämpfen partielle Zersetzung erleidet, nicht in einem zur Analyse genügend

reinen Zustande erhalten werden konnte. Sein chemisches Verhalten charakterisirt dasselbe aber mit einer gewissen Sicherheit als Monobromthymochinon. Durch Zinn und Salzsäure wird dasselbe glatt in Thymohydrochinon übergeführt, welches am Schmelzpunkt erkannt wurde. Alkoholische Kalilauge löst dasselbe zu einer braungefärbten Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Säuren bräunlich gelbe Flocken fällen, die bei der Sublimation, wobei theilweise Verkohlung eintrat, rhombische Krystalle von den eigenthümlichen Formen ⬯ und ◊ lieferten, die Carstanjen bei dem von ihm zuerst dargestellten Monohydroxythymochinon auch beobachtete. Ob die Verbindung mit dem Monohydroxythymochinon Carstanjen's identisch ist, scheint unwahrscheinlich, da das Monobromthymochinon von Carstanjen, welches das Material für die Darstellung des Hydroxythymochinons bildete, ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper ist, während nach dem Mitgetheilten das Monobromthymochinon der Bromwasserstoffreaction ein Körper von flüssigem Aggregatzustand ist, der bei langem Stehen noch nicht krystallisirt.

Bei der Einwirkung von verdünnterer Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid fehlt unter den Reactionsproducten die Amidoverbindung. Das Thymochinonchlorimid nimmt gleich beim Erwärmen mit verdünnter Säure eine tief dunkle Farbe an, die beim Kochen der Flüssigkeit allmählich verschwindet und in Gelb übergeht, wobei stets das Entweichen geringer Mengen Brom beobachtet wurde. Das Product, dessen Verschiedenheit von Thymochinonchlorimid zunächst durch sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure constatirt wurde, zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der oben beschriebene, als Monobromthymochinon erkannte ölige Körper.

Im Uebrigen kann es nicht überraschen, dass keine Amidoverbindung bei der Reaction gebildet wird, denn die Menge des bei der Umsetzung, deren erste Phase nach der Gleichung:

$$C_6\begin{<}\begin{matrix}H\\H\\NCl\\O\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!> + 4HBr = C_6\begin{<}\begin{matrix}H\\Br\\NH_2HBr\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!> + HCl + Br_2$$

verlaufend zu denken ist, frei werdenden Broms genügt vollständig, alle gebildete Amidoverbindung in Monobromthymochinon überzuführen, und dieses vollzieht sich um so vollständiger, da bei grösserer Verdünnung der Bromwasserstoffsäure und dem entsprechend längerer Dauer der Reaction die oxydirende Wirkung des frei werdenden Broms weit eher zur Geltung gelangen kann. Ob das mit verdünnter Säure erhaltene gebromte Thymochinon reines Monobromthymochinon sei, konnte, da alle Versuche seiner Reindarstellung scheiterten, nicht entschieden werden.

Monochlorthymochinonchlorimid und sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf salzsaures Monochloramidothymol entsteht ein Product, welches von Thymochinonchlorimid verschieden ist, sich aber wie dieses mit concentrirter Salzsäure unter Bildung einer Amidoverbindung umsetzt und dadurch seine Zugehörigkeit zu derselben Körperklasse bekundet.

Diese Verbindung kann einmal als Dichlorthymochinonimid, $C_6\begin{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\\NH\\O\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>$, aufgefasst werden und muss dann bei der Behandlung mit Salzsäure, wenn dieselbe einwirkt, in salzsaures Dichloramidothymol übergeführt werden, unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor. Ist aber die Verbindung

ein Monochlorthymochinonchlorimid, $C_6 \begin{matrix} H \\ Cl \\ NCl \\ O \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$, so liegen zwei

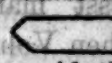
Möglichkeiten der Einwirkung von Salzsäure vor: entweder es resultirt auch salzsaures Dichloramidothymol, oder aber, es äussert sich, was von vornherein die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt, die jetzt schon zweimal erkannte Unfähigkeit des letzten Wasserstoffatomes, bei dieser Art der Reaction substituirt zu werden, in welchem Falle salzsaures Monochloramidothymol regenerirt werden würde.

Verfolgen wir jetzt den Verlauf der Reactionen, so ist zunächst hervorzuheben, dass die Ueberführung des salzsauren Monochloramidothymols in Monochlorthymochinonchlorimid unter ganz denselben Erscheinungen erfolgt, wie sie bei der Darstellung des Thymochinonchlorimids beobachtet wurden, dass ferner das erhaltene Chlorimid ein öliger Körper ist, welcher im trocknen Zustande beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung sich zersetzt. Von einer Analyse der Verbindung habe ich abgesehen.

Uebergiesst man das Chlorthymochinonchlorimid mit dem 3—4fachen Volumen conc. Salzsäure, so steigen sofort, ohne die geringste Wärmezufuhr, kleine Blasen frei werdenden Chlors aus der Flüssigkeit auf; dabei bemerkt man, dass ein Theil des Oeles gleich beim Contact mit der Salzsäure krystallisirt, um kurze Zeit darauf wieder ölig zu werden, dabei scheint sich auch ein Theil des Oels in der Flüssigkeit aufzulösen.

Diese Erscheinung lässt sich am besten beobachten, wenn man ein Gefäss benutzt, welches dem Oel gestattet, sich in dünner Schicht auszubreiten. Ueber die Natur der Krystalle konnte, da sie nicht zu fassen waren, kein Aufschluss erlangt werden; vielleicht entsteht zunächst durch Addition von Salzsäure die Verbindung:

$$C_6 \begin{matrix} H \\ Cl \\ N\,Cl \\ Cl \\ OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}.$$

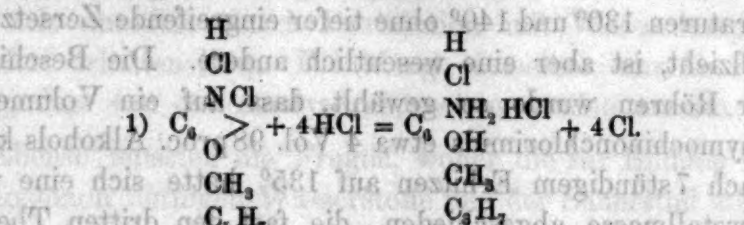
Unterstützt man die Reaction durch Erwärmen, so werden reichliche Mengen Chlor frei, bis ein Punkt kommt, wo die Gasentwicklung nachlässt und die Flüssigkeit Neigung zum Stossen annimmt. Fährt man jetzt unter Umschütteln mit der Erwärmung fort, so scheidet sich plötzlich eine gelbe Krystallmasse aus, die sich zusammenballt und nach dem Erkalten harte Klumpen bildet. Diese Krystallanhäufungen zerfallen, mit Aether digerirt, in ein hellgelbes lockeres Krystallpulver, weil von dem Aether ein Theil der zusammengeballten Masse aufgelöst wird. Die Producte scheiden sich demnach wieder in einen in Aether löslichen und einen darin unlöslichen Theil. Der letztere war ohne allen Zweifel salzsaures Monochloramidothymol. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, wiederholt mit Aether ausgewaschen und schliesslich aus seiner wässrigen Lösung durch Zutröpfeln von conc. Salzsäure umkrystallisirt. Alle Eigenschaften desselben, insbesondere der Habitus seiner Krystalle, längliche Prismen von der Form  , stimmten mit denjenigen des salzsauren Monochloramidothymols überein. Eine Chlorbestimmung stellte die Identität ausser Zweifel.

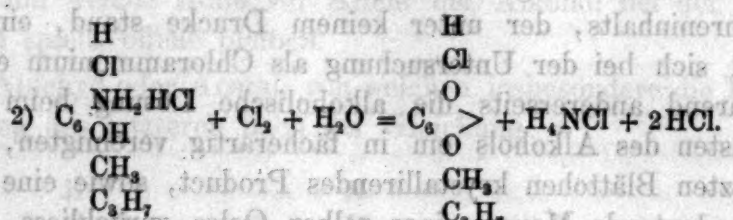
0,1912 Grm. Subst. ergaben 0,2350 Grm. AgCl, entspr. 30,4% Cl.

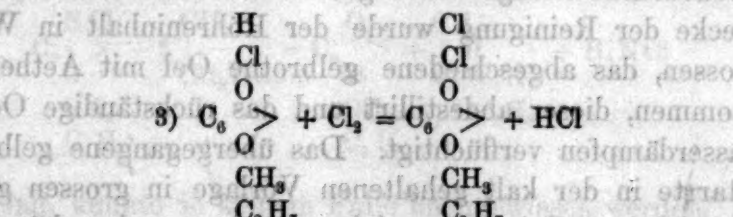
Theorie:	Versuch:
30,08 % Cl	30,4 % Cl

Der in Aether lösliche Theil scheidet sich beim Verdunsten des Aethers im luftverdünnten Raume in grossen gelben Blättchen aus. Schmelzpunkt, Krystallform u. s. w. charakterisirten diesen Körper als Dichlorthymochinon. Die Endproducte der Einwirkung von Salzsäure auf Monochlorthymochinonchlorimid sind demnach salzsaures Monochloramidothymol, Dichlorthymochinon und geringe Mengen von

Monochlorthymochinon, welches, wenn man die festen Producte der Reaction unter Anwendung der Luftpumpe durch Filtration abtrennt, grösstentheils in das Filtrat geht und mit Aether ausgezogen werden kann. Demnach spielt sich der Umsetzungsprocess in 3 Phasen ab:







Die hiernach in Freiheit gesetzte Chlormenge würde ausreichen, alle Amidoverbindung in Dichlorthymochinon überzuführen; da indessen eine nicht unbedeutende Menge Chlor wirkungslos entweicht, so bleibt ein Theil der Amidoverbindung zurück, es erklärt sich jedoch, dass das Dichlorthymochinon hauptsächlich gebildet wird.

Die Bildung des Monochloramidothymols ist aber ein Beweis, dass die Muttersubstanz nicht als Dichlorthymochinonimid zu betrachten ist.

Die Umsetzung der alkoholischen Lösung des Thymochinonchlorimids in der Wärme.

Die Einwirkung von Alkohol auf Thymochinonchlorimid wurde von der Voraussetzung aus unternommen, dass, wenn die fraglichen Derivate der Paramidophenole, Chlorchinon-

imide wären, diese wahrscheinlich grosse Neigung besitzen müssten, 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Monochloramidothymol aufzunehmen und es würde dann durch sie, ähnlich wie durch die Diazoverbindungen, Alkohol in Aldehyd verwandelt. Die Umsetzung, welche sich zwischen den Temperaturen 130° und 140° ohne tiefer eingreifende Zersetzungen vollzieht, ist aber eine wesentlich andere. Die Beschickung der Röhren wurde so gewählt, dass auf ein Volumen des Thymochinonchlorimids etwa 4 Vol. 98proc. Alkohols kamen. Nach 7stündigem Erhitzen auf 135° hatte sich eine weisse Krystallmasse abgeschieden, die fast den dritten Theil des Röhreninhalts, der unter keinem Drucke stand, einnahm und sich bei der Untersuchung als Chlorammonium erwies, während andererseits die alkoholische Lösung beim Verdunsten des Alkohols ein in fächerartig vereinigten, zugespitzten Blättchen krystallirendes Product, sowie eine nicht unbedeutende Menge eines gelben Oeles zurückliess. Zum Zwecke der Reinigung wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, das abgeschiedene gelbrothe Oel mit Aether aufgenommen, dieser abdestillirt und das rückständige Oel mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Das übergegangene gelbe Oel erstarrte in der kalt gehaltenen Vorlage in grossen gelben, durchsichtigen Prismen, welche von dem noch anhängenden Oele durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit wurden.

Die Analyse des stickstoff- und chlorfreien Productes ergab folgende Zahlen:

1) 0,2075 Grm. lieferten 0,5522 Grm. CO_2 und 0,1440 Grm. H_2O, entsprechend 72,6% C und 7,7% H.

2) 0,2206 Grm. lieferten 0,5872 Grm. CO_2 und 0,1520 Grm. H_2O, entsprechend 72,6% C und 7,6% H.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Thymochinons.

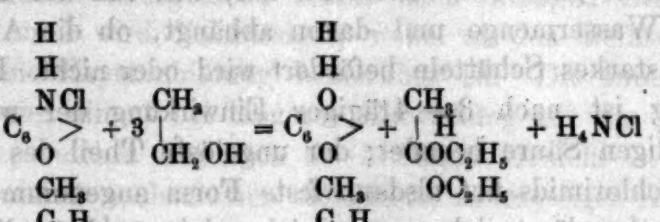
Theorie:	Versuch: I.	Versuch: II.
73,17 % C	72,6 %	72,6 % C
7,32 „ H	7,7 „	7,6 „ H

Um über die Natur des chlorhaltigen öligen Körpers, welcher grosse Mengen Thymochinon flüssig zu erhalten vermag, Aufschluss zu erlangen, wurde unter Anderem die Iso-

lirung desselben versucht durch Behandlung des Gemenges mit wässriger schwefliger Säure. Nach mehrtägigem Zusammenstehen war das anfangs ölige Product erstarrt und bestand nun aus Thymohydrochinon, das am Schmelzpunkt erkannt wurde und einer geringen Menge eines Oeles, welches sich nunmehr durch Destillation mit Wasserdämpfen gesondert erhalten liess. Die Menge desselben war aber so gering, dass von der Analyse abgesehen werden musste.

Ebenso mussten die Fragen, woher die zur Bildung von Thymochinon nöthigen Wasserstoffe und der Sauerstoff stammen und welche Rolle vor Allem der Alkohol bei der Reaction spielt, offene bleiben.

Aldehyd oder Acetal, von welchen insbesondere die Entstehung des letzteren nach der Gleichung:



nahe lag, konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Ihre Bildung war überhaupt nicht mehr wahrscheinlich, nachdem ich festgestellt hatte, dass auch Eisessig bei derselben Temperatur die gleiche Umsetzung bewirkt.

Wasser und Benzol waren bei einer Temperatur zwischen 130° und 140° ohne Einwirkung; das unveränderte Thymochinonchlorimid konnte im ersten Falle durch Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren, im zweiten Falle durch Abdestilliren des Benzols wieder gewonnen werden.

Allerdings kann nicht geleugnet werden, dass unsere Kenntniss der Alkoholreaction noch den Charakter des Fragmentarischen besitzt, aber es ist unstreitig die Bildung von Salmiak und Thymochinon für die Erkenntniss der Constitution der Chinonimide von grösster Wichtigkeit und spricht entschieden für die Ansicht, dass die fraglichen Verbindungen als Chinonchlorimide zu betrachten sind.

Verhalten des Thymochinonchlorimids gegen schweflige Säure und saures schwefligsaures Natron.

Schweflige Säure sowohl, als auch saures schwefligsaures Natron führen das Chinonchlorimid von R. Schmitt fast momentan in eine Amidophenolsulfosäure über.

Die Eigenthümlichkeit des Thymochinonchlorimids, verschiedene Umsetzungsproducte zu liefern, je nachdem man wässrige schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron verwendet, nöthigt zu einer getrennten Betrachtung des Verhaltens desselben gegen wässrige schweflige Säure einerseits und saures schwefligsaures Natron andererseits.

Leitet man schweflige Säure in Wasser, welches Thymochinonchlorimid in öligen Tropfen suspendirt enthält, so löst sich dieses ganz oder theilweise auf, was von der angewendeten Wassermenge und davon abhängt, ob die Auflösung durch starkes Schütteln befördert wird oder nicht. Die Umsetzung ist nach 3—4tägiger Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure beendet; der ungelöste Theil des Thymochinonchlorimids hat alsdann feste Form angenommen, und mit Aether lässt sich, wenngleich schwer vollständig, eine feste weisse Masse ausziehen von demselben Aussehen und den gleichen Eigenschaften, wie der Theil, welcher ungelöst zurückbleibt.

In heissem Wasser ist die Verbindung löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen rhombischen Tafeln, die sich als chlor- und stickstofffrei erwiesen, den Schmelzpunkt 139° zeigten und durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Thymochinon übergeführt wurden. In der wässrigen Lösung, nachdem die letzten Antheile der Verbindung durch Ueberführung in Thymochinon und Verflüchtigung des letzteren mit Wasserdämpfen entfernt waren, entstand mit salpetersaurem Silber ein starker Niederschlag von Chlorsilber, und mit Natronhydrat schwach erwärmt, entwickelten sich reichliche Mengen von Ammoniak. Diese Daten lassen keinen Zweifel darüber, dass durch wässrige schweflige Säure das Thymochinonchlorimid in Thymohydrochinon im Sinne folgender Gleichung übergeführt wird:

$$C_6\begin{matrix}H\\H\\NCl\\O\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix} + 2SO_2 + 5H_2O = C_6\begin{matrix}H\\H\\OH\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix} + 2H_2SO_4 + H_4NCl.$$

Auch die Einwirkung einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron auf Thymochinonchlorimid erfolgt nur theilweise wie die Umsetzung des Schmitt'schen Chinonchlorimids mit schwefliger Säure, indem ausser einer Amidothymolsulfonsäure, die den Hauptbestandtheil der Umsetzungsproducte bildet, noch ein chlor-, schwefel- und stickstofffreies Product entsteht.

Thymochinonchlorimid färbt sich, mit saurem schwefligsauren Natron übergossen, schon nach wenigen Stunden bräunlich und wird dickflüssiger, wobei an den Gefässwandungen eine Krystallbildung bemerkbar ist. Die Intensität der Färbung nimmt bei längerer Einwirkung zu, um gegen das Ende, welches erst nach 4—5 Tagen erreicht ist, allmählich wieder nachzulassen. Die feste, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Masse von nunmehr gelblich weissem Aussehen wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser wiederholt ausgewaschen, was ohne erheblichen Verlust geschehen kann.

Heisses Wasser löst die Verbindung ziemlich leicht, und beim Erkalten scheidet sich dieselbe in langen weissen Nadeln oder Prismen wieder aus. Zwei Verbrennungen von der schwefel- und stickstoffhaltigen, aber chlorfreien Substanz ergaben annähernd für eine Amidothymolsulfonsäure stimmende Zahlen. Mit der aus Chinonchlorimid dargestellten Amidophenolsulfonsäure hat sie die Eigenschaft gemeinsam, sich in Ammoniak ausserordentlich leicht aufzulösen und durch Salzsäure wieder gefällt zu werden. Durch salpetrige Säure wird sie leicht in eine beständige Diazoverbindung übergeführt.

Ein zweites Umsetzungsproduct lieferten die Mutterlaugen von der Darstellung der Amidothymolsulfonsäure beim Eindampfen in Form langer, glänzender Nadeln. Auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen, stellte

dasselbe eine schön weisse, glänzende Krystallmasse dar, welche sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser löste, bei 169° bis 170° zu einem dunkelbraun gefärbten Oel verflüssigte und in Blättchen sublimirte, die in allen Regenbogenfarben erglänzten. Eine Analyse, welche 72,17 % C und 9,54 % H ergab, lieferte keine genügenden Anhaltspunkte, die moleculare Zusammensetzung der schönen Verbindung festzustellen. Mangel an Substanz nöthigten mich, die Untersuchung derselben einstweilen zu unterbrechen.

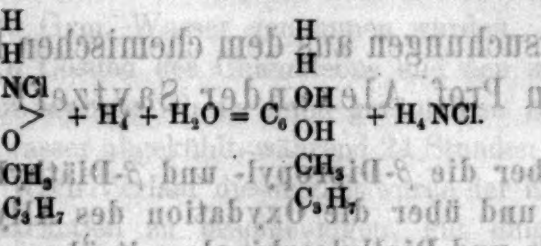
Hydrirung des Thymochinonchlorimids durch Zinn und Salzsäure.

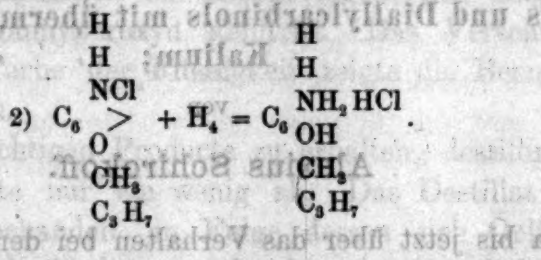
Auffallend nennt schon R. Schmitt in der Beschreibung des Chinonchlorimids die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher durch Zinn und Salzsäure aus demselben Paraamidophenol regenerirt wird. Ganz dieselbe Reduction vollzieht sich bei Thymochinonchlorimid, jedoch mit dem Unterschiede, dass neben dem Paramidothymol erhebliche Mengen von Thymohydrochinon gebildet werden.

Erwärmt man Thymochinonchlorimid mit Zinn und Salzsäure vom spec. Gew. 1,08, bei welcher Verdünnung die Säure allein auch nach längerem Kochen das Thymochinonchlorimid nicht verändert, so beobachtet man bei beginnender Wasserstoffentwicklung, wie sich die am Zinn anhängenden öligen Tropfen des Thymochinonchlorimids schön violett färben. Bei weiterem Erwärmen tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die ihr Ende erst erreicht, wenn alles Thymochinonchlorimid verschwunden ist und die Flüssigkeit wieder hellgelb erscheint. Trennt man jetzt die Flüssigkeit vom Zinn, so krystallisirt, sobald sich die Temperatur etwas erniedrigt, Thymohydrochinon in gelben Krystallen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein sind. Ist aber die Erkaltung bis zur Zimmertemperatur und durch entsprechende Mittel darüber hinaus vorgeschritten, so gesellen sich auf einmal lange Nadeln des Zinndoppelsalzes von salzsaurem Paramidothymol hinzu, die sich rasch vermehren und binnen wenig Secunden die ganze Flüssigkeit zu einem harten Kuchen erstarren lassen. Die Eigenschaften

des Thymohydrochinons, bei weit höherer Temperatur schon auszukrystallisiren, lässt sich zu einer ziemlich vollständigen Trennung beider Verbindungen benutzen. Zum Nachweis der Identität des in langen Nadeln erhaltenen Körpers mit dem Schiff'schen Zinndoppelsalz wurde derselbe durch H_2S zerlegt, das erhaltene salzsaure Paramidothymol in Thymochinonchlorimid übergeführt und dieses unter Anderem an seinem charakteristischen Verhalten gegen concentrirte Salzsäure erkannt.

Der Process der Hydrirung des Thymochinonchlorimids durch Zinn und Salzsäure lässt sich demnach in zwei Gleichungen zur Anschauung bringen, welche beide zur Lösung der Constitutionsfrage der neuen Körperclasse beitragen:





Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Die Arbeit über das Thymochinonchlorimid wurde im October 1879 in meinem Laboratorium begonnen und Ende Juni v. J. vollständig abgeschlossen. Herr Andresen legte die Resultate derselben im Juli v. J. der Examinations-Commission für die Diplomprüfung an unserem Polytechnikum als Examens-Arbeit vor, und reichte die Abhandlung Anfangs October der philosophischen Facultät in Jena zum Zwecke der Promotion ein. Da Hr. Andresen von vornherein die Absicht hatte, seine Arbeit zu den eben

genannten Zwecken zu benutzen, so war eine frühere Publication derselben ausgeschlossen. Ich sehe mich zu dieser Bemerkung veranlasst, um zu constatiren, dass die Untersuchung vier Monate früher beendet war, als R. Hirsch seine Mittheilungen „Ueber das Chinonchlorimid“ (Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 1901) veröffentlichte, auf welche Hr. Andresen bei der Abfassung seiner Abhandlung selbstverständlich keine Rücksicht nehmen konnte.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium,
Anfang Januar 1881. R. Schmitt.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

3. Ueber die β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kalium;

von

Alexius Schirokoff.

Da bis jetzt über das Verhalten bei der Oxydation der Kohlenstoffverbindungen mit dem Radical „Allyl“ sehr wenige Angaben vorliegen, so war es nicht von geringem Interesse, die Oxydationsproducte der in gleicher Weise, wie das Allyldimethylcarbinol der Herren M. und A. Saytzeff[1]) dargestellten tertiären Alkohole kennen zu lernen. Auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter dessen Leitung unternahm ich eine Reihe von Untersuchungen in der Absicht, zu ermitteln, ob die Oxydation der Alkohole mit dem Radical „Allyl“ an der Stelle der doppelten Bindung für allgemein richtig gehalten werden könne. — Aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 151.

dem von M. und A. Saytzeff bei der Oxydation von Allyldimethylcarbinol erhaltenen Resultaten könnte man den Schluss ziehen, dass beim ähnlichen Processe sowohl das Allyldipropylcarbinol, als auch das Allyldiäthylcarbinol die mit der Oxyvaleriansäure analogen Oxysäuren geben würden. Da aber der Versuch gezeigt hat, dass beim Anwenden des Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure weder Allyldipropylcarbinol[1]), noch Allyldiäthylcarbinol[2]) Oxysäuren geben, so wählte ich ein anderes Oxydationsmittel, und zwar übermangansaures Kalium.

Oxydation des Allyldipropylcarbinols. Die zur Reaction angewandte Menge von übermangansaurem Kali wurde nach dem Verhältniss von 1 Mol. Alkohol zu 4 At. Sauerstoff berechnet, so dass auf je 10 Grm. Alkohol 27 Grm. $KMnO_4$ und 540 Grm. Wasser genommen wurden.

Die wässrige Lösung des Chamäleons und den zu oxydirenden Alkohol brachte ich in einen geräumigen Kolben, welcher, mit Eiswasser abgekühlt, während 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt, um die Reaction zu beschleunigen, gut umgerührt und vom Manganhyperoxyd abfiltrirt. Das Verschwinden der violetten Farbe der Flüssigkeit zeigte die Beendigung der Reaction an.

Um die flüchtigen Producte zu erhalten, destillirte ich von dem Filtrate nur ein wenig ab. Das Destillat wurde mit Pottasche behandelt, in Folge dessen sich Oeltropfen aus demselben abschieden, welche den eigenthümlichen Geruch des Butyrons verbreiteten. Leider konnte das letztere wegen der geringen Menge des erhaltenen Oels nicht auf eine genauere Weise nachgewiesen werden.

Nach Entfernung der flüchtigen Producte wurde die Flüssigkeit stark eingeengt und mit Schwefelsäure behandelt, wobei sich eine grosse Menge CO_2 entwickelt. Behufs der Gewinnung der flüchtigen Säuren wurde der grösste Theil der Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das auf diese

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 109.
[2]) Das. 196, 113.

Weise erhaltene Destillat reagirte schwach sauer und erforderte zu seiner Sättigung nur eine geringe Menge Natriumcarbonat. Das Natriumsalz der flüchtigen Säuren wurde in das Silbersalz übergeführt, welches sich beim Stehen im Exsiccator in Folge der fortschreitenden Ausscheidung metallischen Silbers mehr und mehr schwärzte. Nach dem Verdunsten des Wassers, welches das Salz in Lösung hielt, blieb nur ein unbedeutender Rückstand zurück. Es waren also auf solche Weise unter den flüchtigen Säuren der Oxydationsproducte des Allyldipropylcarbinols nur Spuren einer flüchtigen Säure, wahrscheinlich der Ameisensäure, nachweisbar.

Der durch das Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether behandelt. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine syrupartige, etwas gefärbte Masse, in welcher stellenweise Krystallgruppen wahrzunehmen waren. Diese Masse wurde in warmem Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kalk gesättigt und der flüssige Theil vom Niederschlage abfiltrirt. Da ich vermuthete, dass das Calciumsalz in Wasser schwer löslich ist, so behandelte ich den Rückstand mit Essigsäure, in welcher nur ein geringer Theil desselben sich löste. Die übrig gebliebene Masse wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt und das abgeschiedene Calciumsalz nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,611 Grm. des Calciumsalzes lieferten 0,566 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 27,24% Ca.

Dieser Calciumgehalt steht am nächsten der Menge des Calciums im oxalsauren Kalk: $\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\rangle Ca + H_2O\}$, welcher 27,39% enthält.

Aus dem in Wasser löslichen Calciumsalze wurde die freie Säure gewonnen. Sie ist eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, in welcher selbst nach langem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zu bemerken war; sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Wasser selbst beim Sieden nur schwer auf, indem sie in Form schwerer Oel-

tropfen auf dem Boden des Gefässes liegen bleibt. Alle Salze wurden mittelst der Carbonate hergestellt.

Das Kalium-, Natrium- und Lithiumsalz sind in Wasser sehr leicht lösliche, nicht krystallisirende Syrupe.

Das Bariumsalz, $(C_9H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$, scheidet sich aus der Lösung beim Stehen im Exsiccator als eine Kruste ab. 100 Thle. Lösung enthalten bei 20° 8,54 Thle. dieses Salzes (2,7760 Grm. von der Kruste getrennte Lösung gaben 0,1145 Grm. $BaSO_4$, was 0,2373 Grm. $(C_9H_{17}O_3)_2Ba$ entspricht. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,0985 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,008 Grm. H_2O.

II. 0,2655 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,129 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden.	
	$(C_9H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$,	$(C_9H_{17}O_3)_2Ba$	I.	II.
H_2O	3,59 %	—	3,04	—
Ba	— „	28,36	—	28,56

Das Calciumsalz, $(C_9H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$, wird auch als eine glänzende Kruste erhalten. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,2705 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,013 Grm. H_2O und gaben 0,093 Grm. $CaSO_4$.

Berechn. für $(C_9H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$.		Gefunden.
H_2O	4,45 %	4,80 %
Ca	9,90 „	10,11 „

Das Magnesiumsalz ist nach seinem Aussehen dem Calciumsalze sehr ähnlich und löst sich leicht in Wasser, wie in Alkohol. — Das Kobaltsalz ist in Wasser schwer löslich. Aus heiss gesättigter Lösung scheidet es sich als ein voluminöser Niederschlag ab. — Das Zink- und Cadmiumsalz scheiden sich als Kruste ab. — Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich und sieht pflasterartig aus. 100 Thle. Lösung enthalten bei 19,5° 1,59 Thle. dieses Salzes (0,629 Grm. gesättigter Lösung gaben 0,0055 Grm. $PbSO_4$, was 0,01 Grm. $(C_9H_{17}O_3)_2Pb$ entspricht. — Das Kupfersalz scheidet sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in schweren grünen Tropfen ab, welche zum Auflösen eine grosse

Quantität Wasser fordern. Beim langsamen Eindampfen der Lösung im Exsiccator erhält man eine dicke, zähe Masse, welche schwer trocknet, weshalb dieselbe bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,1115 Grm. des Salzes gaben 0,0215 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_9H_{17}O_3)_2Cu$.		Gefunden.
Cu	15,50 %	15,40 %

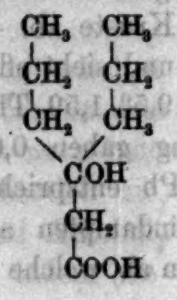
Das Mangansalz stellt eine glasförmige Masse dar, welche mit rotirender Bewegung in Wasser sich auflöst. — Das Wismuthsalz ist ein dicker Syrup. — Das Silbersalz krystallisirt in kleinen, prismatischen Krystallen, welche zu kleinen Kugeln vereinigt sind. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,522 Grm. des Silbersalzes gaben 0,199 Grm. metallisches Silber.

II. 0,1285 Grm. des Silbersalzes gaben 0,049 Grm. metall. Silber.

Berechnet für $C_9H_{17}O_3Ag$.		Gefunden. I.	II.
Ag	38,43 %	38,12	38,13

Nach den Analysen des Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalzes kommt der nicht flüchtigen Säure aus dem Allyldipropylcarbinol die Formel $C_9H_{18}O_3$ zu. Die Gegenwart dieser Säure unter den Oxydationsproducten des Allyldipropylcarbinols spricht zu Gunsten der Ansicht, dass das Zerfallen des Alkohols in gleicher Weise, wie bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung stattfindet. — Nach der Synthese des Allyldipropylcarbinols zu urtheilen, müsste bei der Oxydation desselben eine Oxysäure von der Zusammensetzung:



erhalten werden. Diese Säure könnte als β-Dipropyläthylenmilchsäure bezeichnet werden.

Oxydation des Allyldiäthylcarbinols. Zur Oxydation wurden auf je 10 Grm. Alkohol 40 Grm. $KMnO_4$ und 800 Grm. Wasser genommen. Die Oxydation wurde in gleicher Weise wie diejenige des Allyldipropylcarbinols ausgeführt. Nach der Trennung des Braunsteins wurde ein Theil des Filtrates, um die flüchtigen Producte zu gewinnen, abdestillirt. Aus dem mit Pottasche behandelten Destillate schieden sich einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit ab, die deutlich nach einem Keton roch. Dieses Oel gab, mit Natriumbisulfit behandelt, eine krystallinische Doppelverbindung, welche wahrscheinlich die des Diäthylketons sein wird.

Die nach Entfernung der flüchtigen Producte rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure, wobei sich grosse Mengen Kohlensäure entwickelten, behandelt und der Destillation unterworfen. Das auf diese Weise gewonnene und nur Spuren einer Säure enthaltende Destillat reagirte schon nach Zusatz einiger weniger Tropfen einer Sodalösung alkalisch, weshalb es nicht weiter untersucht wurde.

Der flüssige Rückstand wurde mit Aether behandelt. Nach dem Entfernen des letzteren blieb eine dicke bräunliche, mit Krystallen von Oxalsäure vermischte Flüssigkeit zurück, welche, nachdem sie sich in Wasser unter Erwärmung aufgelöst hatte, mit Calciumcarbonat gesättigt wurde. Das in Wasser lösliche Calciumsalz wurde abfiltrirt, der Niederschlag aber mit Salzsäure behandelt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Calciumsalz durch Ammoniak ausgeschieden, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,386 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,358 Grm. $CaSO_4$, entspr. 27,27 % Ca. $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca + H_2O$ enthält 27,39 % Ca.

Aus dem löslichen Calciumsalze wurde durch Schwefelsäure und nachheriges Extrahiren mit Aether eine Säure gewonnen, welche beim Stehen im Exsiccator das Aussehen eines dicken, schwach braun gefärbten, sich zur Krystalli-

sation neigenden Syrups annahm. Um die Säure zu reinigen, wurde sie in das Bleisalz übergeführt. Aus den zwischen Fliesspapier abgepressten Krystallen dieses Salzes wurde die freie Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden und mit Aether extrahirt. — Beim Stehen im Exsiccator krystallisirt sie in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche zwischen 38°—39° schmelzen.[1]) Die geschmolzene Säure hat grosse Neigung, bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig zu bleiben. Sie löst sich in Aether und Alkohol leichter, als in Wasser; genügt letzteres nicht zur Auflösung, so bleibt die Säure als Oel zurück. Ihre unten erwähnten Salze wurden durch Sättigen derselben mit Carbonaten dargestellt.

Das Kaliumsalz ist ein dicker Syrup, aus welchem sich beim langen Stehen feine, federförmige Krystalle abscheiden. Selbst nach einmonatlichem Stehen im Exsiccator war der Syrup nicht vollständig erstarrt. — Das Natriumsalz ist ein dicker Syrup, welcher nicht fest wird. — Das Lithiumsalz, $C_7H_{13}O_3Li + H_2O$, scheidet sich wie aus wässriger, so auch aus alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen ab, welche zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,351 Grm. des Salzes erlitten beim Erwärmen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,039 Grm.

2) 0,192 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,068 Grm. Li_2SO_4.

3) 0,120 „ „ „ „ 0,042 „ „

	Berechnet für		Gefunden.		
	$C_7H_{13}O_3Li + H_2O$	$C_7H_{13}O_3Li$	I.	II.	III.
H_2O	10,58 %	—	11,11	—	—
Li	— „	4,60	—	4,50	4,45

Das Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich beim langsamen Eindampfen in weissen, glänzenden Krusten aus, welche aus feinen, zu kugelförmigen Aggregaten

[1]) Die von mir früher (Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2375) gemachte Angabe, dass der Schmelzpunkt der β-Diäthyläthylenmilchsäure bei 71°—73° liegt, beruht auf Irrthum.

vereinigten, nur unter dem Mikroskop sichtbaren Nadeln bestehen. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,192 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0165 Grm. H_2O.

2) 0,1755 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,096 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden.
H_2O	7,77 %	—	8,59
Ba	— „	32,32	32,16

Das Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$, scheidet sich in glänzenden Krusten aus. Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes:

1) 0,424 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0175 Grm. H_2O.

2) 0,4065 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,169 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Ca$	Gefunden.
H_2O	5,11 %	—	4,12
Ca	— „	12,12	12,22

Das Magnesiasalz sieht wie Calciumsalz aus. — Das Zinksalz scheidet sich als weisse Kruste aus. — Das Cadmiumsalz wird erhalten als weisse, an der Luft zerfliessliche Masse, welche die Consistenz von Wachs hat.

Das Bleisalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche an trockner Luft ihr Krystallwasser theilweise verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. 100 Thle. Lösung enthalten bei 18,5° 6,49 Thle. des Salzes. (2,0855 Grm. Lösung gaben 0,134 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes und 0,082 Grm. $PbSO_4$.) Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,1345 Grm. des zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes gaben 0,077 Grm. $PbSO_4$.

2) 0,307 Grm. des bei 110° getr. Salzes gaben 0,1875 Grm. $PbSO_4$.

3) 0,134 „ „ „ „ „ „ „ „ 0,082 „ „

	Berechnet für		Gefunden.		
	$(C_7H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Pb$	I.	II.	III.
Pb	38,83 %	—	39,11	—	—
Pb	— „	41,80	—	41,95	41,80

Das Kupfersalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$, krystallisirt beim langsamen Eindampfen im Exsiccator in sechskantigen Prismen mit basischem Pinakoid. Dieses Salz hat die Eigenschaft, beim schnellen Eindampfen der wässrigen Lösung zu einer auf dem Gefässboden sich abscheidenden ölartigen Masse zu schmelzen, welche im Wasserüberschuss sich wieder auflöst, und giebt beim langsamen Verdunsten blau gefärbte Krystalle. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 1,368 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,266 Grm. H_2O.

2) 0,331 Grm. des bei 100° getr. Salzes gaben 0,0735 Grm. CuO.

	Berechnet für		Gefunden.	
	$(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Cu$	I.	II.
H_2O	20,29 %	—	19,44	—
Cu	— „	17,96	—	17,72

Das Mangansalz trocknet beim langen Aufbewahren im Exsiccator zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, die sich im Wasser mit rotirender Bewegung löst. — Das Kobaltsalz wird beim Aufbewahren im Exsiccator als eine rosenroth gefärbte, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten, welche beim Erwärmen auf 100° unter Schwarzwerden sich zersetzt und in Wasser mit rotirender Bewegung sich auflöst. — Das Wismuthsalz erscheint als ein dicker, durchsichtiger, farbloser Syrup, welcher sogar nach einmonatlichem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

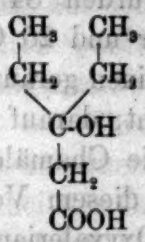
Das Silbersalz krystallisirt beim langsamen Eindampfen über Schwefelsäure in feinen Nadeln, welche zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,117 Grm. des Salzes gaben 0,050 Grm. Silber.

2) 0,157 „ „ „ „ 0,067 „ „ „

		Gefunden.	
Berechnet für $C_7H_{13}O_3Ag$.		I.	II.
Ag	42,68 %	42,73	42,67

Der Analyse des Lithium-, Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalzes nach kann man die bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols erhaltene nicht flüchtige Säure in die Reihe der Oxyoenanthylsäuren unterbringen. Ihre chemische Constitution lässt sich nach der Synthese des Allyldiäthylcarbinols durch die folgende Formel ausdrücken:



Dieser Zusammensetzung gemäss nenne ich diese Säure **β-Diäthyläthylenmilchsäure**. Dieselbe ist isomer mit der von A. Semljanitzin aus Allylmethylpropylcarbinol dargestellten, wie dies aus den Eigenschaften der freien Säure zu ersehen ist (s. eine demnächst erscheinende Mittheilung). Die Säure von A. Semljanitzin stellt einen Syrup dar, während die meinige krystallisirt.

Oxydation des Allyldimethylcarbinols. Die bei der Oxydation des Allyldipropyl- und Allyldiäthylcarbinols gewonnenen Resultate machten es wünschenswerth, auch das Verhalten des Allyldimethylcarbinols gegen übermangansaures Kali kennen zu lernen. Wenn man die bei der Oxydation des Allyldipropyl- und Allyldiäthylcarbinols mit dem Gemische von Kalibichromat und Schwefelsäure gefundenen Ergebnisse mit denjenigen vergleicht, welche bei der Oxydation derselben Alkohole mit übermangansaurem Kali erhalten wurden, so könnte man erwarten, dass durch Einwirkung von Chamäleon auf Allyldimethylcarbinol sich eine grössere Menge Oxyvaleriansäure, als bei der Oxydation desselben Alkohols mit dem Chromgemische bilden würde.

Die Oxydation des Allyldimethylcarbinols wurde zwei-

mal ausgeführt. Das erste Mal wurden 95 Grm. übermangansaures Kali, 1900 Grm. Wasser und 20 Grm. Alkohol genommen. Der letztere wurde auf die Oberfläche der Oxydationsflüssigkeit gebracht, der Kolben, in welchem die Oxydation vor sich ging, mit Eiswasser abgekühlt und 12 Stunden lang der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt sorgfältig umgerührt. Auf diese Weise erhielt man aus 20 Grm. Allyldimethylcarbinol 9 Grm. reine Oxyvaleriansäure, also 38 % der berechneten Menge.

Das zweite Mal wurden 84 Grm. übermangansaures Kali, 2100 Grm. Wasser und 20 Grm. Alkohol angewandt. Der Alkohol wurde in einen geräumigen, mit Eiswasser abgekühlten Kolben gebracht; darauf wurde unter jedesmaligem sorgfältigen Umrühren die Chamäleonlösung in kleinen Portionen hinzugefügt. Bei diesem Verfahren erhielt man eine grössere Ausbeute an Oxyvaleriansäure; 20 Grm. Alkohol gaben 10 Grm. Oxyvaleriansäure, entsprechend 42 % der berechneten Menge. Bei der Oxydation dieses Alkohols mit Kalibichromat und Schwefelsäure erhielten M. und A. Saytzeff aus 50 Grm. Alkohol gegen 15 Grm. Oxyvaleriansäure, was etwas mehr als 25 % von der berechneten Menge beträgt.

Die Bildung der β-Oxyisopropylessigsäure wurde durch die Untersuchung des Silbersalzes constatirt. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz schied sich beim Stehen im Exsiccator in der von M. und A. Saytzeff beschriebenen Form aus.

0,479 Grm. dieses Salzes gaben 0,2295 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet für $C_5H_9O_3Ag$.	Gefunden.
Ag	48,00 %	47,91 %

Neben der Oxyvaleriansäure bilden sich auch noch Aceton (Spuren), Ameisen- und Oxalsäure. Die Gegenwart der Ameisensäure wurde durch die Analyse des erhaltenen und für diese Säure charakteristischen Bleisalzes nachgewiesen.

0,728 Grm. des ameisensauren Bleioxyds gaben 0,7365 Grm. schwefelsauren Bleioxyds, entsprechend 69,11 % Pb. Ameisensaures Bleioxyd enthält 69,69 % Pb.

Die Oxalsäure wurde in das Calciumsalz übergeführt und der Analyse unterworfen.

0,2925 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,274 Grm. schwefelsaures Calcium, entsprechend 27,55 % Ca, während 27,39 % verlangt werden.

Oxydation des Diallylcarbinols. K. Rjabinin's Untersuchungen über die Oxydation des aus dem Diallylcarbinol dargestellten Methyläthers mit übermangansaurem Kali machten es nicht unwahrscheinlich, dass beim Anwenden desselben Oxydationsmittels aus dem oben erwähnten Alkohol die Oxyglutarsäure erhalten werden könne. Es war zu erwarten, dass das übermangansaure Kali auf diesen Alkohol nicht so zersetzend, wie ein Chromsäuregemisch einwirken wird, wie dies schon aus den zuerst von M. Saytzeff[1]) gemachten Beobachtungen bei der Oxydation des von ihm dargestellten Diallylcarbinols folgt.

Zur Oxydation des Diallylcarbinols wurden 20 Grm. Alkohol, 50 Grm. Chamäleon und 3000 Grm. Wasser genommen. Die Oxydation wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wobei keinerlei flüchtige Producte ausser einer sehr geringen Menge Ameisensäure erhalten wurde.

Aus dem nicht flüchtigen, mit Aether extrahirten Rückstande erhielt man zwei Säuren, die in Form von Bleisalz von einander getrennt wurden. Das in Wasser unlösliche Bleisalz erwies sich als das der Oxalsäure, welches in den für dasselbe charakteristischen Krystallen auftrat. Das Calciumsalz dieser Säure wurde in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak abgeschieden, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,313 Grm. dieses Salzes ergaben 0,292 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 27,43 % Ca. $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca + H_2O$ enthält 27,39 % Ca.

Das in Wasser lösliche Bleisalz wurde mit H_2S zersetzt. Die auf diese Weise erhaltene freie Säure stellte, nachdem sie von PbS abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1600.

wurde, eine syrupartige, braun gefärbte Flüssigkeit dar. Nach der Behandlung mit Thierkohle wurde sie bedeutend entfärbt, und ein Theil derselben krystallisirte nach dreiwöchentlichem Stehen im Vacuum aus. Weil aber die kleinen, in geringer Menge vorhandenen Krystalle von der syrupartigen Flüssigkeit, in der sie lagen, nicht getrennt werden konnten, so wurde, um die Säure zu reinigen, die ganze Qnantität derselben in Salze übergeführt. Die dargestellten Calcium-, Barium-, Kupfer- und Silbersalze waren aber krystallisirt nicht zu erhalten. Obwohl die Analyse einiger dieser Salze darauf hinwies, dass die erhaltene Säure keine Oxyglutarsäure ist, da sie allem Anscheine nach mehr als diese Sauerstoff enthielt, so konnte doch aus der Analyse noch kein bestimmter Schluss über die Natur der erhaltenen Säure gezogen werden.

Indem ich die Resultate meiner angefangenen Untersuchungen über die Oxydation des Diallylcarbinols der Veröffentlichung übergebe, hoffe ich, in der Folge die begonnene Arbeit bei genügender Ansammlung des nöthigen Materials weiter fortzusetzen.

Monitum.

Daran gewöhnt, dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen von modernen Chemikern ignorirt oder annectirt werden, wundert es mich schon nicht mehr, dass Beilstein in seinem „Handbuch der organischen Chemie“, wo er in dem Capitel: „Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen“ S. 82 von Elektrolyse organischer Säuren spricht, Bourgoin und Kekulé citirt, aber meiner und meiner Versuche über Elektrolyse der Valeriansäure und Essigsäure, durch welche ich den genannten Chemikern den Weg geebnet habe, mit keiner Silbe erwähnt. — Ich nehme vorläufig Akt davon.

H. Kolbe.

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

Dritte Abhandlung.

Aus den vorläufigen Versuchen, die ich in meinen ersten Abhandlungen über die chemischen Methoden der Affinitätsbestimmung mittheilte, geht ein auffallender Unterschied zwischen den ein- und den mehrbasischen Säuren hervor. Während bei den letzteren durch Zusatz ihrer neutralen Salze die lösende Kraft abnimmt, welche sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, — wie auch wegen der Bildung saurer Salze zu erwarten war, — lösen die einbasischen Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze nicht nur ebenso viel, sondern sogar beträchtlich mehr, als ohne dieselbe. Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, als sie nach den vorhandenen thermochemischen, volumchemischen und optisch-chemischen Untersuchungen nicht zu erwarten war; denn diese hatten niemals eine Wirkung einbasischer Säuren auf ihre Neutralsalze erkennen lassen.[1])

Um die fragliche Erscheinung näher kennen zu lernen, habe ich mehrere Reihen ausführlicher Versuche angestellt. Als Material dienten mir die Salz- und Salpetersäure mit ihren Neutralsalzen und die Oxalate des Kalks und Zinkoxyds; die Gründe für die Wahl der letzteren statt des bisher benutzten Schwefelzinks sind in meiner zweiten Abhandlung enthalten.

Alle meine Versuchsflüssigkeiten enthielten Gramm-Aequivalente der Stoffe in einem Multiplum oder Submulti-

[1]) Der einzige mir bekannte Fall, in dem eine solche Wirkung sich gezeigt hat, ist der von Löwenthal und Lenssen (dies. Journ. 85, 321 (1862) untersuchte: eine einbasische Säure invertirt bei Gegenwart ihrer Neutralsalze den Rohrzucker schneller, als allein. Da wir aber über den Chemismus dieses Vorganges nichts wissen, kann die Thatsache zunächst nicht zu weiteren Schlüssen berechtigen.

plum eines Liters und sollen in der Folge durch Anfügen der Zahl der Liter, auf welche die durch die Formel ausgedrückte (Gramm-)Menge verdünnt ist, bezeichnet werden.

Als ich meine Versuche anstellte, kannte ich noch nicht die Eigenschaft des Kalk- und Zinkoxalats, sich mit den einwirkenden sauren Flüssigkeiten binnen kurzer Zeit in chemisches Gleichgewicht zu setzen; ich liess deshalb die Einwirkung unter Schütteln zwei Tage andauern; von den durch Absetzen geklärten Flüssigkeiten entnahm ich passende Mengen mittelst einer Pipette und titrirte die darin enthaltene Oxalsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, von der ein Liter 0,45 Grm. Oxalsäure ($= {}^1/_{200}\ C_2O_4H_2$ oder ${}^1/_{100}$ Aequivalent) entsprach. Da meine Lösungen in sehr verschiedener Verdünnung benutzt wurden, so habe ich, um immer nahezu gleiche Mengen Chamäleonlösung zu verbrauchen, mir eine Reihe von Pipetten angefertigt, die den Verdünnungen entsprechen; dadurch ersparte ich mir gleichzeitig eine ganze Reihe von Rechnungen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist durch die während der langen Versuchsdauer wechselnde Temperatur des Laboratoriums einigermaassen beeinträchtigt worden; indessen glaube ich doch, dass die vorhandenen Fehler 1 bis 2 Proc. nicht überschreiten.

Das Schema, welches ich bei meinen Bestimmungen einhielt, ist folgendes. Die Säure und das Neutralsalz wurden in den Verhältnissen $1:{}^1/_4$, $1:{}^1/_2$, 1:1 und 1:2 Aeq. combinirt; jede dieser Combinationen untersuchte ich in den Verdünnungen 1, 2, 4 und 8 Liter. Ich stellte meine Versuche mit der Salzsäure und der Salpetersäure an, die ich mit ihren Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalzen vereinigte; das obige Schema von 4×4 Bestimmungen wurde somit an 8 Combinationen durchgeführt. Jede Bestimmung endlich wurde wie gewöhnlich zweimal gemacht.

Das Vorstehende gilt für die Untersuchungen mit oxalsaurem Kalk; eine entsprechende Reihe mit oxalsaurem Zink habe ich gleichfalls durchgeführt, nur reducirte ich die Zahl der Verhältnisse zwischen Säure und Salz auf $1:{}^1/_2$ und 1:1 Aeq.

Bei der Ausführung der Untersuchung setzte ich alle 16 Verhältnisse und Verdünnungen einer Säure mit einem Neutralsalz gleichzeitig an. Da es mir hierbei wesentlich auf einen Vergleich mit der Wirkung der freien Säure ankam, so bestimmte ich diese jedesmal von Neuem unter denselben Umständen, unter denen die anderen Versuchsflüssigkeiten sich befanden. Jede einzelne Reihe setzt sich somit aus 20 Bestimmungen zusammen; ich gebe beispielsweise das Schema für Salzsäure und Chlorkalium:

HCl (1)	HCl (2)	HCl (4)	HCl (8)
HCl + ¼ KCl (1)	HCl + ¼ KCl (2)	HCl + ¼ KCl (4)	HCl + ¼ KCl (8)
HCl + ½ KCl (1)	HCl + ½ KCl (2)	HCl + ½ KCl (4)	HCl + ½ KCl (8)
HCl + KCl (1)	HCl + KCl (2)	HCl + KCl (4)	HCl + KCl (8)
HCl + 2 KCl (1)	HCl + 2 KCl (2)	HCl + 2 KCl (4)	HCl + 2 KCl (8)

Analog diesem Schema sind die folgenden Tabellen geordnet. Die Zahlen bedeuten die gelöste Oxalsäuremenge in Procenten der Menge, welche der vorhandenen Salz- oder Salpetersäure äquivalent ist. Da der gelösten Oxalsäuremenge die Menge des gelösten Kalks äquivalent ist, so folgt, dass die Zahlen gleichfalls die Kalkmenge (in Aequivalenten) ausdrücken, oder endlich, da der Kalk in der Flüssigkeit zu $CaCl_2$ oder CaN_2O_6 gebunden ist, angeben, wieviel Procente der Salz- resp. Salpetersäure sich mit oxalsaurem Kalk umgesetzt haben. Jede Combination von Säure und Neutralsalz ist, wie angeführt, zweimal untersucht worden, wobei sich Unterschiede der Temperatur nicht vermeiden liessen. Ich habe die entsprechenden Werthe in zwei zusammengehörige Tabellen geordnet, und nicht zu Mittelwerthen vereinigt, da sie nicht unmittelbar vergleichbar sind.

A. Oxalsaurer Kalk.

Tab. I. Salpetersäure und salpetersaures Kali.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	7,45	7,13	7,21	7,57	0	7,82	7,40	7,39	7,88
¼	8,40	7,61	7,41	7,81	¼	8,70	7,99	7,78	8,03
½	9,24	8,10	7,74	8,01	½	9,55	8,45	8,09	8,28
1	11,11	9,05	8,39	8,51	1	11,44	9,42	8,72	8,86
2	14,56	11,42	9,44	9,16	2	15,36	11,45	9,89	9,75

Die Ueberschriften der senkrechten Reihen bedeuten die Verdünnung, die der horizontalen Reihen Aequivalente des Neutralsalzes auf ein Aequivalent Säure. Die erste Horizontalreihe mit 0 bezieht sich auf die freie Säure allein.

Tab. II. Salpetersäure und salpetersaures Natron.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	7,26	6,96	6,90	7,23	0	7,93	7,72	7,69	8,04
¼	7,87	7,39	7,35	7,44	¼	8,58	7,99	7,96	8,37
½	8,44	7,62	7,37	7,72	½	9,21	8,38	8,32	8,44
1	9,63	8,34	7,83	8,05	1	10,46	9,12	8,74	8,86
2	11,91	9,42	8,62	8,60	2	12,94	10,51	9,65	9,79

Tab. III. Salpetersäure und salpetersaures Ammon.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	7,70	7,37	7,43	7,79	0	7,80	7,53	7,45	7,80
¼	8,08	7,84	7,73	8,00	¼	8,16	7,70	7,63	8,03
½	—	—	—	—	½	8,71	7,96	7,87	8,18
1	9,31	8,40	8,19	8,63	1	9,40	8,42	8,22	8,42
2	11,07	9,25	8,77	8,91	2	11,20	9,35	8,82	9,09

Tab. IV. Salpetersäure und salpetersaure Magnesia.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	7,70	7,44	7,43	7,83	0	7,91	7,66	7,63	8,04
¼	7,87	7,49	7,44	7,84	¼	8,09	7,71	7,73	8,13
½	7,92	7,50	7,51	—	½	8,50	7,83	7,85	8,20
1	8,21	7,56	7,55	7,93	1	8,63	7,79	7,92	8,30
2	8,84	7,78	7,62	8,10	2	9,24	8,08	7,99	8,34

Die salpetersaure Magnesia ist äquivalent den anderen Nitraten als $Mg_{½}NO_3$ gerechnet worden.

Tab. V. Salzsäure und Chlorkalium.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	6,64	6,69	6,95	7,65	0	6,55	6,59	6,91	7,49
¼	7,28	7,10	7,18	—	¼	7,13	6,97	7,27	7,73
½	7,90	7,35	7,32	7,91	½	7,79	7,36	7,43	8,08
1	9,27	8,07	7,76	8,22	1	9,12	8,06	7,86	8,19
2	12,48	9,55	8,88	8,88	2	12,21	9,57	8,63	8,94

Tab. VI. Salzsäure und Chlornatrium.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	7,01	7,07	7,30	7,78	0	6,34	6,48	6,68	7,22
¼	7,39	7,35	7,55	8,02	¼	6,78	6,75	6,87	7,34
½	7,73	7,65	7,73	—	½	7,13	6,99	7,15	7,53
1	8,48	7,95	8,07	8,17	1	7,90	7,40	7,41	7,98
2	10,01	8,93	8,80	8,99	2	9,46	8,28	8,21	8,39

Tab. VII. Salzsäure und Chlorammonium.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	6,89	6,95	7,21	7,76	0	6,72	6,79	7,05	7,80
1/4	7,26	7,33	7,45	8,03	1/4	7,10	7,13	7,37	8,10
1/2	7,74	7,62	7,74	—	1/2	7,48	7,41	7,57	8,24
1	8,48	8,15	—	8,66	1	8,28	7,78	7,86	8,60
2	9,95	8,88	8,78	—	2	9,75	8,64	8,60	9,06

Tab. VIII. Salzsäure und Chlormagnesium.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
0	6,59	6,70	6,84	7,39	0	6,95	6,92	7,15	7,61
1/4	6,61	6,77	6,95	—	1/4	6,99	7,06	7,30	7,85
1/2	6,73	6,83	7,12	7,83	1/2	7,06	7,17	7,44	8,08
1	6,80	7,02	7,30	7,97	1	7,23	7,45	7,75	8,45
2	7,06	7,34	7,77	8,58	2	7,48	7,78	8,08	9,09

B. Oxalsaures Zink.

Bei den folgenden Bestimmungen habe ich, wie erwähnt, die Zahl der Verhältnisse zwischen Säure und Neutralsalz auf 1 : 1/2 und 1 : 1 vermindert. Ich habe deshalb die einzelnen Versuche etwas anders gruppirt, um die gewohnte Zahl von 20 gleichzeitig zu haben.

Tab. IX. $HNO_3 + 1/2\,MNO_3$.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
—	5,25	5,32	5,71	6,20	—	5,32	5,53	5,70	6,19
K	6,14	5,92	6,01	6,39	K	6,12	6,09	6,13	6,53
Na	5,67	5,66	5,90	6,37	Na	5,78	5,85	5,99	—
Am	5,47	5,56	5,90	6,33	Am	5,58	5,74	5,99	—
1/2 Mg	5,25	5,59	5,89	6,35	1/2 Mg	5,33	5,64	6,02	6,55

Die Tab. IX enthält die Zahlen, welche ich bei der Einwirkung von Salpetersäure plus 1/2 Aeq. neutralen Nitrates auf oxalsaures Zink erhalten habe. Die horizontalen Reihen entsprechen dem Nitrat des am Eingang namhaft gemachten Metalls; die oberste unbezeichnete Reihe bezieht sich auf freie Säure allein.

Tab. X. $HNO_3 + MNO_3$.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
—	5,28	5,41	5,74	6,21	—	5,26	5,38	5,61	6,10
K	6,90	6,38	6,43	6,75	K	6,86	6,39	6,31	6,63
Na	6,07	6,04	6,22	6,70	Na	5,94	6,02	6,16	6,53
Am	5,80	5,83	6,06	6,51	Am	5,83	5,81	6,04	6,39
1/2 Mg	5,28	5,70	6,05	6,47	1/2 Mg	5,24	5,68	6,01	6,73

Tab. XI. $HCl + \frac{1}{2} MCl$.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
—	6,27	5,91	5,91	6,34	—	6,24	5,90	5,91	6,38
K	8,52	6,72	6,70	6,76	K	8,73	6,71	6,48	6,74
Na	7,97	6,47	6,34	6,76	Na	8,08	6,59	6,31	6,64
Am	7,95	6,45	6,43	—	Am	8,00	6,53	6,40	6,74
$\frac{1}{2}$ Mg	7,31	6,30	6,37	6,51	$\frac{1}{2}$ Mg	7,45	6,30	6,34	—

Tab. XII. $HCl + MCl$.

	(1)	(2)	(4)	(8)		(1)	(2)	(4)	(8)
—	6,35	5,92	5,96	6,42	—	6,39	6,00	5,93	6,42
K	12,44	7,62	6,80	6,92	K	12,79	7,82	6,99	7,04
Na	10,56	7,17	6,70	7,10	Na	10,84	7,28	6,87	6,96
Am	10,58	7,18	6,60	7,13	Am	10,98	7,52	6,93	7,09
$\frac{1}{2}$ Mg	9,05	6,70	6,62	6,89	$\frac{1}{2}$ Mg	9,16	6,85	6,75	7,03

Um die Zahlen der vorstehenden Tabellen vergleichbar zu machen und aus den Doppelbestimmungen das Mittel ziehen zu können, habe ich überall das Verhältniss berechnet, in welchem die aufgelöste Menge des oxalsauren Kalks durch die Gegenwart der Neutralsalze vermehrt wurde, d. h. ich habe die Zahlen jeder Verticalcolumne durch die oberste, der freien Säure entsprechende Zahl dividirt. Hierdurch entstanden folgende Tabellen:

A. Oxalsaurer Kalk.

Tab. XIII. $HNO_3 + m KNO_3$.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$\frac{1}{4}$	1,128	1,113	1,067	1,080	1,028	1,053	1,031	1,018
$\frac{1}{2}$	1,241	1,221	1,136	1,141	1,074	1,095	1,058	1,050
1	1,491	1,463	1,270	1,273	1,164	1,180	1,125	1,124
2	1,954	1,964	1,601	1,546	1,310	1,338	1,210	1,237

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$\frac{1}{4}$	1,121	1,119	1,074	1,071	1,042	1,042	1,025	1,029
$\frac{1}{2}$	1,231	1,238	1,139	1,141	1,085	1,083	1,054	1,057
1	1,477	1,477	1,272	1,282	1,172	1,166	1,125	1,114
2	1,959	1,954	1,574	1,564	1,324	1,332	1,224	1,228

Die untere Hälfte der Tabelle enthält die Mittelwerthe der Doppelbestimmungen. Die daneben unter „berechnet“ (Ber.) gegebenen Zahlen werden später ihre Erklärung finden.

Tab. XIV. $HNO_3 + m\,NaNO_3$.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,085	1,083	1,041	1,035	1,065	1,035	1,030	1,044
1/2	1,163	1,161	1,095	1,086	1,068	1,082	1,068	1,050
1	1,326	1,320	1,198	1,182	1,135	1,138	1,113	1,102
2	1,640	1,631	1,353	1,361	1,250	1,255	1,190	1,218

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,084	1,080	1,038	1,045	1,050	1,034	1,036	1,027
1/2	1,162	1,161	1,091	1,090	1,075	1,069	1,059	1,054
1	1,323	1,321	1,190	1,180	1,137	1,137	1,108	1,108
2	1,636	1,642	1,357	1,360	1,253	1,274	1,204	1,216

Tab. XV. $HNO_3 + m\,AmNO_3$.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,050	1,046	1,065	1,023	1,041	1,024	1,028	1,028
1/2	—	1,117	—	1,058	—	1,057	—	1,049
1	1,211	1,206	1,141	1,118	1,103	1,104	1,109	1,080
2	1,437	1,436	1,256	1,242	1,180	1,184	1.145	1,165

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,048	1,054	1,044	1,032	1,033	1,025	1,028	1,022
1/2	1,117	1,108	1,058	1,064	1,057	1,050	1,049	1,043
1	1,209	1,216	1,130	1,128	1,104	1,100	1,095	1,086
2	1,437	1,432	1,249	1,256	1,182	1,200	1,155	1,172

Tab. XVI. $HNO_3 + m\,Mg_{1/2}NO_3$.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,022	1,023	1,007	1,006	1,001	1,014	1,001	1,011
1/2	1,029	1,075	1,008	1,022	1,011	1,030	—	1,020
1	1,066	1,091	1,016	1,018	1,016	1,038	1,013	1,032
2	1,149	1,168	1,045	1,055	1,026	1,047	1,024	1,037

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,023	1,021	1,007	1,006	1,007	1,006	1,006	1,008
1/2	1,052	1,042	1,015	1,012	1,021	1,012	1,020	1,011
1	1,079	1,084	1,017	1,024	1,027	1,024	1,023	1,021
2	1,159	1,168	1,050	1,048	1,037	1,048	1,031	1,042

Tab. XVII. HCl + m KCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,094	1,089	1,061	1,057	1,033	1,052	—	1,032
1/2	1,190	1,190	1,100	1,117	1,053	1,075	1,034	1,079
1	1,396	1,392	1,206	1,224	1,117	1,138	1,075	1,094
2	1,879	1,862	1,428	1,452	1,278	1,249	1,161	1,194

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,092	1,103	1,059	1,055	1,043	1,033	1,032	1,023
1/2	1,190	1,206	1,109	1,110	1,064	1,067	1,057	1,047
1	1,394	1,412	1,215	1,220	1,128	1,133	1,085	1,094
2	1,871	1,824	1,440	1,440	1,264	1,266	1,177	1,188

Tab. XVIII. HCl + m NaCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,054	1,070	1,040	1,042	1,035	1,029	1,030	1,016
1/2	1,105	1,110	1,082	1,079	1,060	1,071	—	1,043
1	1,210	1,246	1,125	1,143	1,106	1,110	1,050	1,105
2	1,429	1,492	1,264	1,278	1,206	1,230	1,155	1,162

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1.000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,062	1,057	1,041	1,035	1,032	1,028	1,023	1,020
1/2	1,108	1,114	1,081	1,070	1,066	1,057	1,043	1,040
1	1,228	1,228	1,134	1,140	1,108	1,114	1,077	1,080
2	1,461	1,456	1,271	1,280	1,218	1,227	1,159	1,160

Tab. XIX. HCl + m AmCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,054	1,057	1,055	1,050	1,033	1,045	1,035	1,038
1/2	1,124	1,113	1,096	1,092	1,074	1,074	—	1,056
1	1,231	1,231	1,173	1,147	—	1,115	1,116	1,102
2	1,445	1,450	1,278	1,273	1,219	1,220	—	1,162

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,056	1,057	1,053	1,039	1,039	1,030	1,037	1,024
1/2	1,119	1,114	1,094	1,078	1,074	1,060	1,056	1,048
1	1,231	1,228	1,160	1,156	1,115	1,120	1,109	1,096
2	1,448	1,456	1,276	1,312	1,220	1,240	1,162	1,192

Tab. XX. $HCl + m\,Mg_{1/2}Cl$.

	(1)		(2)		(4)		(8)	
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,003	1,005	1,010	1,020	1,015	1,021	—	1,032
1/2	1,021	1,015	1,022	1,035	1,040	1,035	1,061	1,062
1	1,032	1,040	1,048	1,076	1,067	1,076	1,080	1,100
2	1,072	1,076	1,096	1,124	1,135	1,124	1,165	1,195

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1/4	1,004	1,009	1,015	1,015	1,018	1,018	1,032	1,026
1/2	1,018	1,018	1,028	1,030	1,041	1,036	1,062	1,052
1	1,036	1,036	1,062	1,060	1,076	1,072	1,100	1,104
2	1,074	1,072	1,110	1,120	1,133	1,144	1,195	1,208

B. Oxalsaures Zink.

Tab. XXI. $HNO_3 + m\,MNO_3$.

$m = 1/2$

	(1)		(2)		(4)		(8)	
—	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
K	1,170	1,151	1,113	1,102	1,053	1,075	1,031	1,055
Na	1,080	1,087	1,064	1,058	1,033	1,050	1,027	—
Am	1,042	1,049	1,045	1,038	1,033	1,050	1,022	—
1/2 Mg	1,000	1,002	1,050	1,020	1,031	1,056	1,025	1,058

$m = 1$

	(1)		(2)		(4)		(8)	
—	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
K	1,308	1,297	1,180	1,188	1,121	1,125	1,087	1,087
Na	1,150	1,130	1,117	1,118	1,084	1,098	1,087	1,071
Am	1,098	1,108	1,078	1,080	1,056	1,077	—	1,048
1/2 Mg	1,000	0,996	1,054	1,056	1,054	1,072	1,048	1,104

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
HNO_3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$HNO_3 + 1/2\,KNO_3$	1,161	1,155	1,108	1,097	1,064	1,062	1,043	1,043
$HNO_3 + KNO_3$	1,303	1,310	1,184	1,194	1,123	1,125	1,087	1,087
$HNO_3 + 1/2\,NaNO_3$	1,084	1,075	1,061	1,060	1,042	1,044	1,027	1,035
$HNO_3 + NaNO_3$	1,140	1,150	1,118	1,120	1,091	1,089	1,079	1,070
$HNO_3 + 1/2\,AmNO_3$	1,046	1,050	1,042	1,040	1,042	1,036	1,022	1,035
$HNO_3 + AmNO_3$	1,103	1,100	1,079	1,081	1,067	1,072	1,084	1,070
$HNO_3 + 1/2\,Mg_{1/2}NO_3$	1,001	1,000	1,035	1,030	1,044	1,036	1,042	1,039
$HNO_3 + Mg_{1/2}NO_3$	0,998	1,000	1,055	1,060	1,063	1,072	1,076	1,078

Tab. XXII. HCl + m MCl.

m = ½

	(1)		(2)		(4)		(8)	
—	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
K	1,360	1,400	1,138	1,137	1,134	1,096	1,066	1,056
Na	1,272	1,295	1,095	1,116	1,073	1,067	1,066	1,040
Am	1,268	1,282	1,092	1,106	1,084	1,083	—	1,056
½ Mg	1,166	1,194	1,083	1,068	1,078	1,073	1,027	—

m = 1

	(1)		(2)		(4)		(8)	
—	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
K	1,969	2,001	1,288	1,303	1,141	1,179	1,078	1,096
Na	1,664	1,695	1,212	1,213	1,125	1,159	1,105	1,084
Am	1,666	1,717	1,214	1,253	1,108	1,168	1,110	1,104
½ Mg	1,426	1,434	1,132	1,141	1,111	1,138	1,073	1,095

	(1)		(2)		(4)		(8)	
	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.	Mittel.	Ber.
HCl	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
HCl + ½ KCl	1,380	1,455	1,138	1,145	1,115	1,092	1,061	1,049
HCl + KCl	1,985	1,910	1,296	1,290	1,160	1,184	1,087	1,098
HCl + ½ NaCl	1,284	1,321	1,106	1,106	1,070	1,071	1,053	1,049
HCl + NaCl	1,680	1,642	1,213	1,213	1,142	1,142	1,095	1,098
HCl + ½ AmCl	1,275	1,322	1,099	1,111	1,085	1,074	1,056	1,054
HCl + AmCl	1,692	2,644	1,234	1,222	1,138	1,148	1,107	1,108
HCl + ½ Mg½Cl	1,180	1,203	1,076	1,067	1,076	1,067	1,027	1,037
HCl + Mg½Cl	1,430	1,406	1,126	1,134	1,125	1,134	1,084	1,074

Die Tabellen XXI und XXII entsprechen den Tabellen IX bis XII.

Die Resultate, die sich aus der Betrachtung vorstehender Zusammenstellungen ergeben, sind folgende:

Durch sämmtliche untersuchten Nitrate und Chloride wird die Einwirkung der freien Salpetersäure resp. Salzsäure auf oxalsauren Kalk wie auf oxalsaures Zink gesteigert. Am stärksten geschieht dies durch die Kalisalze, schwächer durch Natron- und Ammoniaksalze, deren Wirkung fast gleich ist, am schwächsten durch Magnesiasalze. Bei zunehmender Verdünnung nimmt die Wirkung ab, mit einziger Ausnahme der Combination Salzsäure-Chlormagnesium, welche gerade in concnntrirtester Lösung (von 1 Lit.) relativ am schwäch-

sten wirkt. Beim oxalsauren Kalk wirken die Nitrate stärker, beim oxalsauren Zink die Chloride.

Mit zunehmender Menge des Neutralsalzes nimmt auch die Steigerung der lösenden Kraft zu, und zwar in den meisten Fällen genau proportional. Ich habe unter der Voraussetzung der Proportionalität zwischen der Menge des zugesetzten Neutralsalzes und der dadurch bewirkten Zunahme des gelösten oxalsauren Kalks Durchschnittswerthe berechnet, die ich iu die Tabellen XIII bis XXII unter „Ber." aufgenommen habe. Diese Durchschnittswerthe bestimmte ich, indem ich die Zuwüchse, welche durch $^1/_4$, $^1/_2$, 1 und 2 Aeq. Neutralsalz bewirkt wurden, addirte und die Summe als den durch $^1/_4 + {}^1/_2 + 1 + 2 = \frac{15}{4}$ Aeq. Neutralsalz bewirkten Zuwachs annahm; diese Summe mit $\frac{1}{15}, \frac{2}{15}, \frac{4}{15}, \frac{8}{15}$ multiplicirt, gab die „berechneten" Zuwüchse. Beispielsweise ist für $HNO_3 + m\,KNO_3$ (1) gefunden worden.

$HNO_3 + {}^1/_4\,KNO_3$	1,121	Zuwachs	0,121
$HNO_3 + {}^1/_2\,KNO_3$	1,231		0,231
$HNO_3 + KNO_3$	1,477		0,477
$HNO_3 + 2\,KNO_3$	1,959		0,959
		Summe	1,788

$1{,}788 \times \frac{1}{15} = 0{,}1192$, $\times \frac{2}{15} = 0{,}2384$ u. s. w.; man erhält:

	Berechnet.	Gefunden.
$HNO_3 + {}^1/_4\,KNO_3$	1,119	1,121
$HNO_3 + {}^1/_2\,KNO_3$	1,238	1,231
$HNO_3 + KNO_3$	1,477	1,477
$HNO_3 + 2\,KNO_3$	1,954	1,959

wobei die Zuwüchse zu eins (der Wirkung der Säure allein) addirt worden sind. Ich habe diese Art der Berechnung besonders deshalb gewählt, weil durch sie das verschiedene Gewicht der Bestimmungen für $^1/_4$, $^1/_2$, 1 und 2 Aeq. Neutralsalz den entsprechenden Ausdruck fand.

Ein Blick auf die Tabellen lehrt, dass die Proportionalität zwischen der Menge des Salzes und der Zunahme der Wirkung in aller Strenge stattfindet, mit Ausnahme

eines einzigen Falles. In der Tab. XXII zeigen sämmtliche Lösungen von der Concentration (1) bei Gegenwart von einem Aeq. Salz mehr als den doppelten Zuwachs gegen $^1/_2$ Aeq. Salz. Es liegt dies höchst wahrscheinlich daran, dass in den Lösungen mit 1 Aeq. Salz verhältnissmässig weniger Wasser vorhanden ist, als in denen mit $^1/_2$ Aeq.; beim oxalsauren Zink nimmt die lösende Wirkung der Salzsäure mit zunehmender Concentration sehr stark zu, während die Wirkung der Salz- und Salpetersäure auf oxalsauren Kalk, sowie die der Salpetersäure auf oxalsaures Zink mit zunehmender Concentration sich nur in geringem Maasse ändert.[1]) Bestätigt wird diese Erklärung auch dadurch, dass bei grösserer Verdünnung, von 2 Lit. ab, die Proportionalität wieder vollkommen eintritt.

Was nun die Erklärung dieser Erscheinungen anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich keine gefunden habe, welche mich vollkommen befriedigt. Am nächstliegenden erscheint die Vorstellung, dass die hinzugefügten Salze wasserentziehend wirken, und so die Stärke der Säure vermehren. Dagegen lässt sich aber einwenden, dass die Säuren mit zunehmender Concentration keineswegs alle mehr von dem unlöslichen Salze lösen, und auch bei sehr starken Concentrationen keine solche Steigerung zeigen, wie sie durch ein bis zwei Aeq. Neutralsalz hervorgebracht wird. Ausserdem nimmt von einer gewissen Verdünnung ab die Wirkung aller Säuren mit zunehmender Verdünnung zu; von hier ab müsste nach der obigen Anschauung ein Salzzusatz die gelöste Menge vermindern, was den Thatsachen widerspricht.

Eine andere Erklärung, die mir von einem geschätzten Fachgenossen vorgeschlagen worden ist, geht auf die Wechselwirkung zwischen der Oxalsäure, welche durch die Einwirkung z. B. der Salpetersäure auf oxalsauren Kalk frei geworden ist, und dem zugesetzten Neutralsalz ein. Durch

[1]) Die experimentellen Belege hierzu, wie auch eingehende Mittheilungen über den Einfluss der Verdünnung und der Temperatur auf die Menge des gelösten Kalk- und Zinkoxalats wird eine spätere Abhandlung bringen.

dieselbe werde ein Theil des letzteren zersetzt, es werde Salpetersäure frei, welche einen neuen Antheil oxalsauren Kalks zersetze.

Mir scheint, dass dieser Ansicht die quantitativen Verhältnisse widersprechen. Tab. I lehrt, dass Salpetersäure etwa 7,5 % ihres Aequivalentes Oxalsäure frei macht, die im günstigsten Falle eben so viel Neutralsalz zersetzen werden. Die hierdurch frei werdenden 7,5 % Salpetersäure könnten die gelöste Menge oxalsauren Kalks nur um das 0,075fache vermehren, während 2 Aeq. KNO_2 sie verdoppeln.[1]) Dazu verlangt diese Ansicht die Existenz von oxalsaurem Kali neben salpetersaurem Kalk in wässriger Lösung, was mir nicht zulässig erscheint.

Am meisten befriedigt mich noch die folgende Anschauungsweise. Aus den Versuchen, welche ich in meiner zweiten Abhandlung mitgetheilt habe, geht hervor, dass je nach dem Zustande des oxalsauren Kalks verschiedene Mengen desselben von derselben Salzsäure gelöst werden. Die Ursache, welche dies bewirkt, lässt sich kurz als verschiedene Stabilität des Kalkoxalats gegen Salzsäure bezeichnen; es soll in diesem Wort natürlich kein Erklärungsversuch liegen. Der Begriff fällt zusammen mit Berthollet's „cohésion".

Je nach der Stabilität wird der oxalsaure Kalk in verschiedener Menge von den Säuren gelöst, und jede Ursache, die seine Stabilität ändert, wird auch die gelöste Menge ändern. Eine solche Ursache scheint nun die Gegenwart eines Neutralsalzes zu sein. Obwohl wir fast nichts über die wechselseitige Umsetzung neutraler Salze wissen, so ist doch so viel bekannt, dass sich im Allgemeinen die vier möglichen Salze aus zwei Neutralsalzen zu bilden streben. Eine solche Tendenz liegt nun wohl auch bei der Wechselwirkung zwischen oxalsaurem Kalk und z. B. salpetersaurem Kali vor; wenn es auch nur zur Bildung minimalster Mengen

[1]) Hierbei ist angenommen, dass das gebildete lösliche Oxalat nur ebenso stark zersetzend auf das Kalknitrat wirke, wie freie Oxalsäure, eine Annahme, die die denkbar günstigste für die obige Erklärung ist.

von oxalsaurem Kali und salpetersaurem Kalk kommt[1]), so wird diese Tendenz doch die Wirkung der Säure unterstützen und eine grössere Löslichkeit des Kalkoxalats zu Wege bringen.

In den Anschauungsformen der Guldberg-Waage'schen Verwandtschaftstheorie wird das Gesagte folgende Gestalt annehmen. Setzen wir die Menge der ursprünglich freien Säure = 1, die gelöste Menge des oxalsauren Kalks (in Aequivalenten) = x, so wird x auch die Menge des gebildeten Kalksalzes und gleichzeitig die Menge der frei gewordenen Oxalsäure bedeuten; die Menge der nachbleibenden freien Säure ist $1 - x$. Nach der genannten Theorie ist die wirksame Masse des oxalsauren Kalks constant zu setzen, und wir haben

Oxalsäure × Kalknitrat = Salpetersäure × const.

oder:

$$x^2 = (1 - x)\,a,$$

woraus

$$\frac{x^2}{1-x} = a \quad \text{und} \quad \sqrt{a} = \frac{x}{\sqrt{1-x}}.$$

Nach der oben gemachten Annahme ändert sich durch die Gegenwart des Neutralsalzes der Werth von a, welches das reciproke Maass der Stabilität oder „cohésion" des oxalsauren Kalks ist.

Aus den mitgetheilten Versuchen hatte sich eine Proportionalität zwischen x und der Menge des Neutralsalzes ergeben. Bestimmt man aus obiger Gleichung x, so ergiebt sich $x = \frac{\sqrt{4a - a^2} - a}{2}$. Die Wurzel muss positiv genommen werden, da x niemals negativ sein kann. Diese Function von a soll proportional der Menge des Neutralsalzes sein — wegen der complicirten Form des Ausdrucks eine recht unwahrscheinliche Beziehung. Indessen ist bei der Kleinheit von x in den mitgetheilten Versuchen (zwischen 0,06 und

[1]) Ich habe in der That eine geringe Löslichkeit des oxalsauren Kalks in heissen Lösungen von Salpeter, Kochsalz u. s. w. nachweisen können, die die in reinem Wasser (sechs Milliontel etwa) übertrifft.

0,14) der Gang von x nahezu proportional dem von $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$, so dass $\frac{x}{\sqrt{1-x}} = \sqrt{a}$ proportional dem Neutralsalz gesetzt werden kann. Rechnet man die oben mitgetheilten Werthe von x auf die Function $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ um, so zeigen die so erhaltenen Werthe meist eine noch grössere Annäherung an die Proportionalität, als die Werthe von x selbst. Ich gebe die bezüglichen Rechnungen hier nicht wieder, weil die Beobachtungen nicht genau genug sind, um eine Entscheidung zwischen x und $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ zu gestatten; gegenwärtig, wo die schnelle Herstellung des chemischen Gleichgewichts beim oxalsauren Kalk bekannt ist, wäre es nicht schwer, die gewünschte Genauigkeit durch sorgfältige Regulirung der Temperatur za erreichen.

Zu Gunsten der Proportionalität zwischen $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ oder $\sqrt{c}$ und der Neutralsalzmenge sprechen einige Messungen, die ich über die Wechselwirkung zwischen Salzsäure und chromsaurem Baryt gemacht habe. Es ist dort x viel grösser, zwischen 0,26 und 0,5, und der Unterschied zwischen x und $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ ändert sich schneller. Indessen kann ich diese Zahlen nur mit Vorbehalt geben, da ich ihrer Genauigkeit nicht sicher bin. Das chemische Gleichgewicht zwischen chromsaurem Baryt und freien Säuren stellt sich so langsam her, dass möglicherweise die 6 bis 7 Tage, während deren ich die zu untersuchenden Combinationen unter beständigem Schütteln auf das Chromat einwirken liess, nicht für alle Fälle genügt haben. Salzsäure ohne Neutralsalze setzt sich, wie ich ermittelt habe, innerhalb dieser Zeit allerdings in's Gleichgewicht.

Die Bestimmung der aufgelösten Mengen wurde gemacht, indem gemessene Volume der Flüssigkeiten mit Jodkalium und Salzsäure im Ueberschuss versetzt wurden. Die Chrom-

säure scheidet eine Menge Jod aus, welches der Hälfte ihres Sauerstoffs äquivalent ist, und zwar geht diese Reaction schon in der Kälte vollständig vor sich, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind. Bei sehr verdünnten Lösungen kann man sich unter allen Umständen dadurch helfen, dass man Jodkalium und Salzsäure in etwas grösserem Ueberschusse anwendet. Die Methode ist durchaus exact und verdient keineswegs das verwerfende Urtheil, welches F. Mohr über sie fällt (Titrirmethode, 5. Aufl. S. 303).

Das ausgeschiedene Jod wurde mit unterschwefligsaurem Natron titrirt, von dem 1 Liter $^1/_{100}$ Aeq. Chromsäure entsprach.

Die nachfolgenden Tabellen sind ebenso geordnet, wie die früheren, nur kommt noch eine Spalte hinzu, welche einer Verdünnung auf 16 Lit. entspricht. Die grosse Schärfe der jodometrischen Methode gestattet, den Chromsäuregehalt dieser Lösungen, welcher durchschnittlich etwa $^1/_{1000}$ beträgt, noch vollkommen zuverlässig zu bestimmen.

Zu den direct gefundenen x-Werthen jeder Tabelle gebe ich die unter der Voraussetzung berechneten, dass der Zuwachs gelösten chromsauren Baryts proportional dem hinzugesetzten Neutralsalze sei. Die zweite Abtheilung jeder Tabelle enthält die Werthe $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ und unter „Ber." die proportional dem Neutralsalz berechneten Werthe von $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$.

Die Reduction auf freie HCl = 1 habe ich nicht berechnet, weil keine Mittelwerthe zu ziehen waren.

Tab. XXIII.

HCl + m KCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)		(16)	
	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.
0	26,0	26,0	24,5	24,5	24,5	24,5	26,6	26,6	28,9	28,9
$^1/_4$	29,8	29,5	26,9	26,6	26,8	26,1	27,4	27,8	30,0	29,9
$^1/_2$	33,6	33,0	28,9	28,8	28,1	27,8	28,9	29,0	31,3	30,9
1	40,3	40,0	33,0	33,1	30,9	31,1	31,9	31,4	33,2	32,9
2	52,7	54,0	41,2	41,6	36,9	37,7	35,8	36,2	36,6	36,9

	(1)		(2)		(4)		(8)		(16)	
	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.
0	30,2	30,2	28,2	28,2	28,3	28,3	31,0	31,0	34,2	34,2
1/4	35,6	35,8	31,5	31,3	31,3	30,6	32,1	32,7	35,8	35,8
1/2	41,2	41,5	34,3	34,5	33,2	33,0	34,3	34,4	37,8	37,3
1	52,2	52,8	40,3	40,7	37,2	37,6	38,7	37,9	40,6	40,5
2	76,6	75,7	53,8	53,3	46,4	46,9	44,7	44,7	46,0	46,7

Tab. XXIV.

HCl + m NaCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)		(16)	
	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.
0	26,8	26,8	24,3	24,3	24,2	24,2	26,1	26,1	28,8	28,8
1/4	29,0	29,3	26,1	25,9	25,9	25,5	27,3	27,1	30,1	29,8
1/2	31,9	31,8	28,1	27,6	27,1	26,8	28,5	28,2	31,0	30,8
1	37,2	36,8	31,4	30,9	29,4	29,4	30,9	30,3	32,8	32,8
2	46,1	46,8	36,3	37,5	34,0	34,6	33,5	34,5	35,9	36,8

	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.
0	30,2	30,2	27,9	27,9	27,8	27,8	30,3	30,3	34,1	34,1
1/4	34,4	34,3	30,3	30,3	30,0	29,6	32,0	31,8	35,9	35,6
1/2	38,7	38,5	33,1	32,6	31,8	31,5	33,7	33,3	37,4	37,0
1	46,9	46,7	37,9	37,3	35,0	35,2	37,1	36,3	40,0	39,9
2	62,7	63,5	45,6	46,8	41,9	42,5	41,1	42,3	44,8	45,7

Tab. XXV.

HCl + m AmCl.

	(1)		(2)		(4)		(8)		(16)	
	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.	x	Ber.
0	25,9	25,9	24,1	24,1	24,0	24,0	25,7	25,7	28,6	28,6
1/4	29,0	28,9	26,2	25,9	25,2	25,4	26,9	26,8	29,6	29,6
1/2	32,2	31,9	28,0	27,7	27,1	26,8	28,2	28,0	31,0	30,6
1	38,2	37,9	31,8	31,3	29,8	29,6	30,5	30,3	32,7	32,6
2	49,5	50,9	37,6	38,7	34,8	35,2	34,5	34,9	35,9	36,5

	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$	Ber.
0	30,1	30,1	27,6	27,6	27,6	27,6	29,8	29,8	33,9	33,9
1/4	34,4	34,9	30,6	30,1	29,2	29,5	31,5	31,4	35,2	35,4
1/2	39,1	39,6	33,0	32,6	31,8	31,3	33,7	33,0	37,4	36,8
1	48,6	49,1	38,5	37,5	35,6	35,1	37,1	36,3	40,0	69,8
2	69,7	68,2	45,6	47,4	41,9	42,0	41,1	42,7	44,8	45,7

Auch hier zeigt sich sowohl x wie $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ nahezu proportional der Menge des Neutralsalzes zunehmend. Die grossen Versuchsfehler gestatten keine unzweideutige Entscheidung, für welche Reihe, x oder $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$, die Proportionalität streng gültig ist, doch scheint mir $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ besser zu passen.

Nimmt man — vorläufig hypothetisch — an, dass in der That $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ proportional dem Neutralsalz sei, so wird dadurch eine Vorstellung nahe gelegt, die von einiger Bedeutung für die Guldberg-Waage'sche Verwandtschaftstheorie zu werden vermag. Die Form, welche diese für unseren Fall annimmt, habe ich in meiner ersten Abhandlung (dies. Journ. [2] 19, 473) gegeben. Die Schlussgleichung lautete:

$$k^2 (1-x) . c = x^2,$$

woraus

$$\frac{x}{\sqrt{1-x}} = k . \sqrt{c},$$

wo k die relative Affinität Oxalsäure : Salzsäure (resp. Salpetersäure) bedeutet, die nach meinen anderweitigen Versuchen wahrscheinlich unabhängig von der Basis ist, und $\sqrt{c}$ das ausdrückt, was ich oben die Stabilität des oxalsauren Kalks genannt habe.[1]) Nun ist unter den Bedingungen meiner Versuche k mit grosser Annäherung constant zu setzen, so dass die Veränderlichkeit von $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$ durch das Neutralsalz auf $\sqrt{c}$ fällt. Durch die Art, wie $\sqrt{c}$ mit k verbunden ist, wird nun wahrscheinlich gemacht, dass k und $\sqrt{c}$ Grössen von gleicher Natur sind, dass mit anderen Worten die „Stabilität" genannte Eigenschaft mit dem Charakter einer Affinitätsgrösse das chemische Gleichgewicht bestimmt. Es ist dies ein Resultat, dessen experimentelle Prüfung, wenn sie auch zur Zeit noch nicht geliefert ist, ausführbar erscheint. Sollte es sich bestätigen, so würde die Theorie der Wechsel-

[1]) Die oben gebrauchte Grösse a ist $= k^2 . c$.

wirkung zwischen festen und flüssigen Körpern wesentlich an Klarheit gewinnen.

Dorpat, October 1880.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

III. Ueber die Nitratopurpureokobaltsalze.

In zwei vorhergehenden Abhandlungen[1]) habe ich meine Beobachtungen über die Chloro- und Bromopurpureokobaltverbindungen mitgetheilt. Hier soll eine dritte Reihe Purpureosalze beschrieben werden, in welchen, wie in jenen, 2 Aeq. elektronegatives Radical, hier $2\,NO_3$, fester gebunden sind und, so zu sagen, dem metallähnlichen Radical angehören. Der Ausgangspunkt dieser Reihe Verbindungen ist das

Nitratopurpureokobaltnitrat,

$(NO_3)_2.(Co_2, 10\,NH_3).4\,NO_3$.

Dieses Salz ist ursprünglich von Fremy[2]) dargestellt und später ausführlicher von Gibbs und Genth[3]) als wasserfreies Roseokobaltnitrat beschrieben. Noch später hat Gibbs[4]) das Salz als Purpureosalz aufgefasst, theils weil es in demselben Verhältniss zu Roseonitrat als Chloropurpureochlorid zu Roseochlorid steht, theils weil es zwar in einigen seiner Reactionen mit dem Roseonitrat übereinstimmt, aber in der Mehrzahl derselben mit Chloropurpureochlorid Analogie zeigt. Ich muss jedoch schon hier bemerken, dass, so wie Gibbs und Genth gar keine Reaction auf Nitratopurpureonitrat anführen, fast alle die Verbindungen, welche sich nach Gibbs vom Nitratonitrate ableiten, nicht geeignet sind, dasselbe als solches zu kennzeichnen, weil sie alle durch

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 209; **19**, 49.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **35**, 296.
[3]) Sill. Amer. Journ. [2] **23**, 249.
[4]) Proceed. Amer. Acad. **11**, 1.

Erhitzen in Roseosalze veränderte Nitratosalze darstellen, so dass man in der That bisher nicht auch nur eine einzige Reaction auf unverändertes Nitratonitrat gekannt hat, welche das Salz als solches charakterisirt. Dies wird aus dem Folgenden hervorgehen, wo auch die Verhältnisse aufgeführt sind, welche zeigen, dass das Salz in der That ein Purpureosalz ist.

Fremy stellte das Salz dar durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung mit Luft und Kochen der oxydirten Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniumnitrat. Gibbs und Genth operirten auf dieselbe Weise, übersättigten aber und kochten die oxydirte Flüssigkeit mit Salpetersäure, wobei das sogleich gefällte Roseonitrat in Nitratonitrat übergeht. Obwohl nun das Verfahren von Gibbs und Genth in der That sehr leicht zum Zweck führt, so habe ich doch im Ganzen dasselbe nicht angewandt, erstens weil ich trotz vielfachen Abänderungen nur 25 bis 30 Proc. der berechneten Ausbeute erhalten habe, dann aber, weil der Oxydationsprocess ziemlich complicirter Natur ist und mir zwei neue Kobaltammoniaksalze geliefert hat, welche eingehender Untersuchung bedürfen. Dagegen eignet sich vortrefflich zur Darstellung von Nitratonitrat ein Verfahren, welches im Wesentlichen eine Abänderung der schönen, von Blomstrand[1]) aufgefundenen, später von Krok[2]) benutzten Weise zur Darstellung von Luteo- und Roseokobaltsalzen ist. Nach Blomstrand kocht man bekanntlich eine ammoniakalische Lösung von Kobalt- und Ammoniumsulfat mit 1 At. Jod auf jedes At. Kobalt, bis das Jod für einen gelben Niederschlag verschwunden. Letzterer besteht aus Luteokobaltjodidsulfat, $(Co_2, 12\,NH_3)\,{}^{J_2}_{2\,SO_4}$, und die überstehende rothe Flüssigkeit enthält eine entsprechende Roseoverbindung, $(Co_2, 10\,NH_3)\,{}^{J_2}_{2\,SO_4}, 2\,H_2O$, welche durch freiwilliges Verdunsten derselben gewonnen wird. Aus diesem Roseosalz hat in der That Krok das Nitratonitrat beim

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 206.

[2]) Lunds Univers. Årsskr. 7 (1870).

Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt. Zwar beschreibt er die Verbindung als Roseonitrat; es unterliegt aber gar keinem Zweifel, dass das von ihm analysirte Salz Nitratonitrat gewesen; denn ob er auch nicht lange genug mit Salpetersäure erwärmt hat, um alles Roseonitrat in Nitratonitrat umzuwandeln, so habe ich gefunden, dass Roseonitrat beim Erwärmen auf 100° (und bei dieser Temperatur trocknete Krok sein Salz) unter Verlust von 2 Mol. Wasser sehr leicht in Nitratonitrat von den gewöhnlichen Eigenschaften und Reactionen dieses Salzes übergeht. Wenn ich trotzdem Blomstrand's schönes Verfahren abgeändert habe, so geschah es erstens, weil das erwähnte Luteosalz selbst in warmem Wasser so ungemein schwer löslich ist, dass es beim Arbeiten in etwas grösserem Maasstabe schwer ist, dasselbe in andere Luteosalze umzubilden, eine Schwierigkeit, welche auch Gibbs[1]) gefühlt hat, dann aber auch, weil man nicht direct aus dem, Ammoniumsulfat enthaltenden Filtrat das Nitratonitrat ohne erheblichen Verlust gewinnen kann.

Das Verfahren, welches ich gebraucht habe, und das erlaubt, 80 bis 90 Proc. des angewandten Kobalts, zur Hälfte als Luteonitrat, zur Hälfte als Nitratonitrat zu gewinnen, ist das folgende.

Man löst 20 Grm. Kobaltcarbonat in der eben nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure, versetzt die warme Flüssigkeit (100 Ccm.) mit etwa 200 Ccm. starkem Ammoniakwasser, erwärmt bis zu schwachem Sieden in einer Flasche und fügt 1 At. fein gepulvertes Jod für je 1 At. Kobalt in Antheilen hinzu. Nach halbstündigem Erwärmen ist alles Jod verschwunden und hat einem bräunlichgelben krystallinischen Niederschlag[2]) Platz gegeben. Nach völligem Erkalten

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 43 unten.

[2]) Dieser besteht, ein paar Mal mit verdünntem Ammoniak und dann mit Weingeist gewaschen, fast ausschliesslich aus kleinen, rectangulären Prismen. Die Verbindung ist ein Luteokobaltjodidnitrat, aber kaum von constanter Zusammensetzung. Das direct gebildete Salz enthielt 36,9 Proc. Jod, das aus reinem Wasser von 70° umkrystallisirte 34,8 (Rechn. für $(Co_2, 12NH_3)_4 \overset{J_2}{NO_3}$ = 30,83), das aus heissem essigsaurem Wasser umkrystallisirte sogar 45,3 Proc. Jod.

wird filtrirt. Das rothe Filtrat enthält nur Spuren von Luteosalz, denn beim Schütteln mit festem Ammoniumnitrat wird kein Luteonitrat abgeschieden. Der gelbe Niederschlag wird ein paar Mal mit verdünntem Ammon gewaschen. Was hierdurch an Luteosalz gelöst wird, kann durch Schütteln mit festem Ammoniumnitrat ausgeschieden werden, und wird zur Hauptmasse des Luteosalzes gefügt; die vereinigten Luteosalze werden auf dem Wasserbade mit roher, etwa 56procentiger Salpetersäure längere Zeit erwärmt. Hierdurch wird Alles zu Luteonitrat verwandelt. Eine geringe Menge Jod verdampft; der weit grössere Theil bleibt in der Flüssigkeit als Jodsäure. Das Luteonitrat wird mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist gewaschen. — Das oben erwähnte rothe Filtrat[1]) wird mit dem ammoniakalischen, mittelst Ammoniumnitrats von Luteonitrat befreiten Waschwasser vereinigt. Man versetzt mit roher Salpetersäure, bis sich ein Niederschlag von Roseonitrat auszuscheiden anfängt, dann mit noch etwa 0,5 Lit. roher Salpetersäure, und erwärmt jetzt ungefähr 3 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei wird fast alles vorhandene Kobalt als Nitratonitrat abgeschieden, während fast alles Jod als Jodsäure gelöst bleibt. Das Nitratonitrat wird wie das Luteonitrat gereinigt. Eine Spur Luteonitrat, welches unter dem Mikroskop leicht erkannt wird, weil die langen, schmalen, gelben Prismen desselben unter den rothen Octaëdern des Nitratonitrats sehr augenfällig sind, kann durch Waschen mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser mit pyrophosphorsaurem Natron nicht mehr gefällt wird, fortgeschafft werden.

So habe ich in mehreren Versuchen aus 20 Grm. Kobaltcarbonat (welches sehr annähernd 50 Proc. Kobalt enthielt) constant 22,5 bis 26,1 Grm. Nitratonitrat und 23,2 bis 24,5 Grm. Luteonitrat (Rechn. für gleiche Mol. 28 Grm. Nitratonitrat und 29,4 Grm. Luteonitrat) erhalten. Der Pro-

[1]) Dasselbe liefert bei freiwilligem Verdunsten ziemlich grosse, dunkelrothe Krystalle, anscheinend Rhombendodekaëder, welche aus einem zugleich Jod und Salpetersäure enthaltenden Roseokobaltsalz bestehen.

cess muss hiernach in allem Wesentlichen als mit dem von Blomstrand analog betrachtet werden, folglich:

$$4\,CoN_2O_6 + 22\,NH_3 + 2\,J_2 = \underbrace{(Co_2, 10\,NH_3)\,{}^{J_2}_{4\,NO_3}}_{\text{Roseosalz.}} + \underbrace{(Co_2, 12\,NH_3)\,{}^{J_2}_{4\,NO_3}}_{\text{Luteosalz.}}$$

Der Process eignet sich sehr wohl zu einem Vorlesungsversuch, indem der gelbe Niederschlag sogleich ein Luteosalz darstellt, während das rothe Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure das ziegelrothe Roseonitrat und letzteres beim Kochen mit Salpetersäure das prachtvoll rothe Nitratonitrat liefert. Statt Kobaltnitrat lässt sich Kobaltchlorid anwenden, das genau auf dieselbe Weise ein gelbes Luteochloridjodid liefert, während das Filtrat 1) mit Ueberschuss von conc. Salzsäure unter Abkühlung ziegelrothes Roseochlorid erzeugt, welches, mit der überstehenden Flüssigkeit gekocht, rothviolettes Chloropurpureochlorid giebt; 2) mit überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure rothgelbes Roseobromid liefert, das ebenfalls beim Kochen mit der oben stehenden Flüssigkeit in blauviolettes Bromopurpureobromid umgewandelt wird.

Die Krystalle des Nitratonitrats sind schön und intensiv roth mit einer violetten Nüance, gar nicht, wie die Roseosalze, mit einer gelben. Die Krystallform ist von Dana (bei Gibbs und Genth) beschrieben. Die Octaëderform ist die vorherrschende. Meine Analysen, welche denen von Gibbs und Genth ganz entsprechen, anzuführen, scheint unnöthig.

Beim Kochen mit reinem Wasser zersetzt sich das Salz vollständig unter Abscheidung schwarzen Kobaltoxydhydrats. Ebenfalls und sehr schnell beim Kochen mit Natron. Dagegen lässt es sich ohne tiefere Zersetzung in heissem, verdünnten Ammoniak auflösen. Letztere Lösung ist rothviolett, scheidet aber auf Zusatz von Salpetersäure in der Kälte nicht mehr Nitratonitrat, sondern Roseonitrat ab. In kaltem, reinen Wasser löst sich das Nitratonitrat als solches, ist jedoch sehr schwer löslich.

59,885 Grm. der bei 16,9° gesättigten Lösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft, dann über freiem Feuer vorsichtig eingetrocknet und der Rückstand schwach geglüht. So wurden 0,1052 Grm. $CoSO_4$ erhalten, oder: 1 Thl. Nitratonitrat braucht bei 16,9° 266,4 Thle. Wasser zur Lösung.

65,415 Grm. der bei 15,5° gesättigten Lösung lieferten auf dieselbe Weise 0,1102 Grm. $CoSO_4$ oder: 1 Thl. Salz braucht bei 15,5° 278,2 Thle. Wasser zur Lösung.

Bei 16° löst sich folglich 1 Thl. Nitratonitrat in 273 Thln. Wasser. Es zeigt sich hier ein ähnlicher Unterschied in der Löslichkeit des Purpureosalzes und des Roseosalzes, wie zwischen Chloropurpureochlorid und Roseochlorid.[1]) Denn ich habe gefunden, dass 1 Thl. Roseonitrat sich bei 15° schon in etwa 20 Thln. Wasser auflöst.

Schon hieraus folgt mit Sicherheit, dass Nitratonitrat und Roseonitrat wesentlich verschieden sind und sich nicht nur wie ein wasserfreies und ein gewässertes Salz verhalten. Aehnliche Unterschiede zeigen sich aber ebenfalls in fast allen Reactionen, und wenn dies bisher übersehen worden ist, so hat das in folgendem Verhalten seinen Grund. In heissem, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Wasser ist Nitratonitrat viel leichter löslich als in kaltem, es ändert sich aber dadurch noch viel leichter, als Chloropurpureokobaltchlorid[2]) unter denselben Verhältnissen, in Roseosalz um. Behandelt man das Salz auf einem Filtrum mit siedendem Wasser unter öfterem Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure, um Zersetzung vorzubeugen, und lässt man das Filtrat freiwillig erkalten, so krystallisirt nur $^1/_8$ bis $^1/_6$ des Salzes als unverändertes Nitratonitrat in glänzend rothen, kleinen Krystallen aus, das Uebrige bleibt als Roseonitrat gelöst, und zwar enthält diese Lösung nur solche Spuren von Nitratonitrat, dass sie durch keine Reaction nachgewiesen werden können, wogegen sie fast alle diejenigen Reactionen zeigt, welche unten für eine Lösung reinen Roseonitrats aufgeführt sind. Speciell wird sie durch pyrophos-

[1]) Vergl. Fr. Rose, Untersuch. über ammoniak. Kobaltverbdgn., Heidelberg 1871, S. 47.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 118 ff.

phorsaures Natron so vollständig gefällt (S. 236 und 253), dass die obenstehende Flüssigkeit fast völlig farblos erscheint. Da alle Nitratosalze sich beim Erwärmen mit Wasser ebenso wie das Nitrat verhalten, so ist es einleuchtend, dass nur solche Umsetzungen als Reactionen auf Nitratosalze gelten können, welche in den kalt und frisch bereiteten Lösungen eintreten. Diese Umsetzungen zeigen aber ebenso wie die verschiedene Löslichkeit der Salze, dass Nitratonitrat und Roseonitrat zwei ganz verschiedenen Reihen angehören. Ich will daher hier die Reactionen einer kalt und frisch gesättigten Lösung des Nitratonitrats mit denen einer ebenso bereiteten (viel concentrirteren) Lösung des reinen Roseonitrats zusammenstellen.

$^1/_2$ Vol. verdünnter Salpetersäure fällt aus der Nitratonitratlösung das unveränderte Salz. Die obenstehende Flüssigkeit ist nach kurzem Stehen fast ganz farblos. — Verdünnte Salpetersäure fällt ebenfalls die Roseonitratlösung, der Niederschlag besteht aber aus gelbrothem Roseonitrat, und die Fällung ist auch bei 1 Vol. verdünnter Salpetersäure keineswegs vollständig.

1 Vol. verdünnter Salzsäure fällt sogleich und fast vollständig die Nitratonitratlösung unter Abscheidung eines feinkörnigen, krystallinischen Niederschlags von violettrothem Nitratopurpureokobaltchlorid (s. S. 237). — Die Roseonitratlösung wird auch bei sehr grossem Ueberschuss verdünnter Salzsäure gar nicht gefällt; erst sehr überschüssige concentrirte Salzsäure scheidet Roseochlorid, jedoch nicht vollständig, ab. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure gehen sowohl Nitratonitrat, als Roseonitrat in Chloropurpureochlorid über.

1 Vol. verdünnter Bromwasserstoffsäure scheidet aus der Nitratonitratlösung sogleich und fast vollständig Nitratopurpureobromid (S. 240) ab. — Das Roseonitrat wird von verdünnter Bromwasserstoffsäure nicht, von concentrirter fast vollständig unter Abscheidung von gelbrothem Roseobromid gefällt.

— Beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet die Nitratonitratlösung sogleich und fast vollständig Nitratopur-

pureojodid, etwas mehr ziegelroth als das Nitrat, ab. — Roseonitrat verhält sich ähnlich, aber der Niederschlag ist heller und besteht aus Roseojodid.

Alle diese Nitratosalze bestehen aus sehr kleinen und nicht sehr deutlich ausgebildeten octaëdrischen Krystallen.

Verdünnte Schwefelsäure fällt nicht Nitratonitrat. — Mit der gesättigten Roseonitratlösung liefert sie, in nicht zu grosser Menge angewandt, fast sogleich einen glänzenden, hochrothen Niederschlag von gewöhnlichem, schwer löslichen Roseosulfat in Quadratoctaëdern.

Kaliumgoldchlorid fällt nicht Nitratonitrat. — Mit Roseonitrat erzeugt es eine deutlich krystallinische, jedoch keineswegs vollständige Fällung aus langen, dünnen, hellgelben Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid scheidet nach kurzem Stehen aus dem Nitratonitrat einen krystallinischen, zinnoberrothen Niederschlag von Nitratopurpureokobalt-Platinchlorid (S. 242), das unter dem Mikroskop als unregelmässig, häufig keil- und keulenförmig ausgebildete Prismen erscheint. — Roseonitrat liefert einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag aus unregelmässig ausgebildeten Krystallen, anscheinend Vierlingen. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Nitratosalz, enthält aber Krystallwasser.

Wasserstoffplatinbromid giebt mit Nitratonitrat einen prachtvoll zinnoberrothen Niederschlag von millimeterlangen Nadeln, die unter dem Mikroskop als aus parallel zusammengewachsenen Prismen bestehende Aggregate erscheinen, welche sehr an Chloropurpureokobaltplatinchlorid erinnern.[1]) — Roseonitrat liefert einen schön bräunlichrothen, krystallinischen Niederschlag, dessen Formen ganz denen des Roseonitratplatinchlorids ähnlich sind, nur grösser und deutlicher.

Fluorsiliciumwasserstoff fällt nicht das Nitratonitrat. — Mit Roseonitrat erzeugt es dagegen eine fast vollständige Fällung, sehr nahe von der Farbe des Nitratonitrats und ausschliesslich aus einzelnen oder zusammenge-

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 129.

wachsenen octaëdrischen Krystallen bestehend. Wenn Gibbs[1]) meint, einen solchen Niederschlag aus Nitratonitrat erhalten zu haben, hat er sicherlich mit einer erhitzt gewesenen Lösung desselben operirt.

Ferrocyankalium verhält sich sowohl gegen Nitratonitrat als gegen Roseonitrat auf dieselbe Weise wie gegen Chloropurpureokobaltchlorid.[2])

Ferridcyankalium fällt nicht Nitratonitrat, sondern sofort Roseonitrat. Der Niederschlag ist das bekannte Ferridcyanroseokobalt, und die Fällung ist nach einigem Stehen sicherlich vollständig.

Schwefelammonium zersetzt sogleich beide Salze unter Abscheidung von Schwefelkobalt.

Quecksilberchlorid fällt weder Nitratonitrat noch Roseonitrat.

Natriumquecksilberchlorid, $NaHgCl_3$, fällt nicht Nitratonitrat; Na_2HgCl_4 giebt erst beim Stehen und Schütteln einen rothen, deutlich krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als ein Gemisch aus scharlachrothen, dickeren, schief abgeschnittenen Prismen und aus dünnen, blassrothen Nadeln besteht. — Mit Roseonitrat erzeugt das Salz Na_2HgCl_4 eine fast vollständige Fällung aus blassrothen, seideglänzenden Blättchen, die unter dem Mikroskop häufig nach geraden Winkeln gebrochen, zerrissen und oftmals zu vier- oder mehrstrahligen Sternen zusammengewachsen erscheinen.

Unterschwefelsaures Natron fällt das Nitratonitrat sogleich und fast ganz vollständig (der Niederschlag besteht aus Nitratopurpureokobaltdithionat, S. 243). — Roseonitrat wird gar nicht gefällt.

Chromsaures Kali erzeugt mit Nitratonitrat sofort einen fast vollständigen, ochergelben bis ziegelrothen, krystallinischen und nicht voluminösen Niederschlag von Nitratopurpureokobaltchromat (S. 245). — Mit Roseonitrat giebt

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 10 oben.
[2]) Dies. Journ. [2] 20, 127 unten.

er sofort einen reichlichen, braungelben, voluminösen Niederschlag von garbenförmig vereinigten, feinen Nadeln.

Dichromsaures Kali liefert mit Nitratonitrat sogleich einen orangefarbenen, deutlich krystallinischen Niederschlag aus farrenkrautähnlichen Aggregaten von Nitratopurpureokobaltdichromat (S. 247) bestehend. — In Roseonitrat erzeugt dichromsaures Kali sogleich keinen Niederschlag. Nach wenigen Augenblicken trübt sich die Flüssigkeit durch und durch, und beim Schütteln und Stehen sammelt sich ein recht reichlicher, ziegelbrauner Niederschlag von auch unter dem Mikroskop sehr kleinen und undeutlichen Krystallwarzen.

Pyrophosphorsaures Natron fällt weder Nitratonitrat, noch die erheblich concentrirtere Lösung des Nitratochlorids. — Mit Roseonitrat erzeugt es einen blassrothen Niederschlag, welcher sich leicht in überschüssigem pyrophosphorsauren Natron löst und nach kurzem Stehen und besonders beim Umrühren als glänzende, blassrothe, hexagonale Tafeln von Natriumroseokobaltpyrophosphat (S. 253) wieder ausscheidet.

Orthophosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, fällt weder Nitrato- noch Roseonitrat.

Schwefelsaure Magnesia fällt nicht Nitratonitrat. Versetzt man das Gemenge mit Wasserstoffplatinchlorid, so erscheint ein Niederschlag von Nitratopurpureokobaltplatinchlorid in den gewöhnlichen, unregelmässigen Formen, nur etwas langsamer als sonst. — Mit Roseonitrat giebt schwefelsaure Magnesia erst bei längerem Stehen eine spärliche Fällung von Roseosulfat. Wasserstoffplatinchlorid zu den gemischten Lösungen gesetzt, erzeugt aber augenblicklich einen glänzenden, röthlich gelben Niederschlag von Roseosulfatplatinchlorid, $(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}2SO_4\\PtCl_6\end{matrix}$ [1]), in sechsseitigen Tafeln.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 121, wo sich in der Formel mehrere Druckfehler finden.

Pikrinsaures Natron fällt aus Nitratonitrat einen reichlichen, prachtvoll glänzenden, rothgelben Niederschlag von oft centimeterlangen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln. — Mit Roseonitrat bildet sich sogleich ein voluminöser röthlichgelber Niederschlag, der unter dem Mikroskop als Rosetten und Bündeln sehr kleiner Nadeln erscheint.

Oxalsaures Ammoniak fällt nicht Nitratonitrat (wohl aber Nitratochlorid, s. S. 239 u. 251). — Roseonitrat giebt beim Schütteln sehr schnell einen rothen krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen vierstrahligen Sternen, die aus rectangulären Prismen zusammengewachsen erscheinen. Die Fällung ist nach kurzem Stehen eine fast vollständige.

Diese Reactionen zeigen hinreichend, dass Nitratonitrat und Roseonitrat ganz verschiedenen Reihen angehören. Man sieht ferner, dass die Reagentien, welche besonders zu ihrer Nachweisung und Trennung geeignet erscheinen, die folgenden sind: verdünnte Salzsäure und unterschwefelsaures Natron, welche Nitratonitrat, aber nicht Roseonitrat fällen; andererseits pyrophosphorsaures Natron und Ferridcyankalium, welche Roseonitrat, aber nicht Nitratonitrat fällen. Diese Reagentien eignen sich überhaupt zur Unterscheidung von Nitratopurpureo- und Roseosalzen, indem die zwei ersten alle löslichen Nitratopurpureosalze, die zwei letzten alle löslichen Roseosalze fällen. Auch schwefelsaure Magnesia in Verbindung mit Wasserstoffplatinchlorid leistet in der genannten Beziehung guten Dienst, während mehrere der übrigen Reactionen nur zur Unterscheidung der Nitrate geeignet erscheinen.

Ich gehe jetzt zur Mittheilung der Analysen und anderer Erläuterungen der näher untersuchten Nitratopurpureokobaltsalze über.

Nitratopurpureokobaltchlorid,
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . Cl_4$.

Wird am leichtesten dargestellt durch Uebergiessen von fein gepulvertem Nitratonitrat auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 30° unter öfterem Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure, und Einfliessenlassen der Lösung in sehr

überschüssige, eiskalte Salzsäure. Hierbei scheidet sich das Salz als schöner, fein krystallinischer Niederschlag ab, der roth mit einem Stich in's Violette, aber bleicher als das Nitratonitrat gefärbt ist. In Salzsäure und in Weingeist ist das Salz unlöslich, daher es mit halbverdünnter Salzsäure salpetersäurefrei, und mit Weingeist säurefrei gewaschen wird. Uebrigens lässt es sich aus fast allen, selbst sehr schwer löslichen Nitratosalzen (s. z. B. S. 241, 242, 243, 245) beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure, Waschen mit derselben Säure und schliesslich mit Weingeist darstellen. — Das lufttrockne Salz besteht aus kleinen, octaëdrischen Krystallen und verliert nicht merkbar an Gewicht neben Vitriolöl oder bei 100°. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwer, jedoch bedeutend leichter als das Nitrat. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht, geht aber hierbei grossentheils in Roseosalze über. Selbst aus mit Salzsäure angesäuertem warmen Wasser lässt es sich nicht unverändert umkrystallisiren. Beim Erkalten wurden in einem dahin zielenden Versuche zuerst eine geringe Menge Krystalle ausgeschieden, welche schon im Aeusseren vom Nitratochlorid verschieden waren und auch nur 13,1 Proc. Chlor enthielten. Bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats schieden sich nach langer Zeit ziemlich grosse Octaëder ab; diese bestanden aber aus Chloropurpureokobaltchlorid, was sowohl bei den Reactionen mit Platinchlorid und Fluorsiliciumwasserstoff, als durch eine Chlorbestimmung (gef. 42,43; Rechn. 42,52 Proc. Chlor) dargethan wurde. — Die Analyse des gefällten Nitratochlorids ergab Folgendes:

0,5657 Grm. (bei 100° getrocknet) verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 40,8 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat.

0,4360 Grm. (desgl.) wurden auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, danach wurde der Rückstand vorsichtig eingetrocknet und zuletzt schwach geglüht. So wurden 0,2461 Grm. $CoSO_4$ erhalten.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	21,30	21,49
4 Cl	25,61	25,62

Die kalt gesättigte Lösung wird durch unterschwefelsaures Natron fast ganz vollständig in den für das Nitrato-

dithionat charakteristischen Formen (S. 243) gefällt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie ebenfalls fast ganz vollständig als Nitratonitrat gefällt. Auch sonst zeigt das Salz alle dieselben Reactionen wie das Nitratonitrat, nur kräftiger, wegen der grösseren Löslichkeit. Ausserdem zeigt es noch folgende, welche sich wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrats nicht mit letzterem beobachten lassen.

Oxalsaures Ammoniak erzeugt beim Stehen eine Fällung von schönen, rothen, mehrere Millimeter langen Nadeln. Die Fällung ist keineswegs vollständig.

Fluorsiliciumwasserstoff scheidet bei kurzem Stehen und ziemlich spärlich, Fluorsiliciumzink etwas reichlicher, violettrothe, blanke, flache, an den Enden geklüftete, aber nicht scharf begrenzte Prismen von Millimeterlänge aus.

Jod in Jodkalium fällt beim Stehen prachtvolle, millimeterdicke und zuweilen mehrere Centimeter lange, metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln, die polarisirtes Licht absorbiren (∥ dunkelolivenbraun, + undurchsichtig), und die unzweifelhaft aus einem Superjodid bestehen. Sie lassen sich ohne sichtbare Zersetzung mit kaltem Wasser waschen, welches jedoch in nicht geringem Grade auflösend wirkt. Presst man aber die gewaschenen Krystalle zwischen Papier, so werden sie nach sehr kurzem Liegen ganz matt und bräunlich, so dass sie kaum in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden können.

Ueber das Verhalten des Nitratochlorids gegen Quecksilberchlorid und Natriumquecksilberchlorid siehe S. 240.

Aus dem Nitratochlorid lässt sich nicht durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser in der Kälte Nitratohydrat erhalten, sondern nur ein Gemenge von Roseonitrat und Roseohydrat.[1]) Das tiefrothe, alkalisch reagirende Filtrat wird nämlich auch durch sehr überschüssige verdünnte Salzsäure nicht gefällt. Mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt liefert es, mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt, sogleich und reichlich Roseosulfatplatinchlorid (vergl. S. 236). Mit Salzsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, giebt es mit

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 219 u. 220.

Ferridcyankalium reichlich Roseokobaltferridcyanid, mit pyrophosphorsaurem Natron auf gewöhnliche Weise das hexagonale Natrium-Roseokobalt-Pyrophosphat, und mit Wasserstoffplatinchlorid nach kurzem Stehen das Platindoppelsalz, welches auch Roseonitrat liefert (S. 234). Dagegen bleibt die Nitratogruppe unzersetzt beim Behandeln des Chlorids mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd und Wasser. Das tiefrothe Filtrat enthält fast ausschliesslich Nitratocarbonat. Es reagirt stark alkalisch, entwickelt auf Zusatz von Säuren Kohlensäure, und liefert mit überschüssiger verdünnter Salzsäure eine fast ganz vollständige Fällung von Nitratochlorid, welches sich bei allen Reactionen als solches erweist.

Nitratopurpureokobaltbromid, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . Br_4$.

Kann aus Nitratonitrat ganz wie das Nitratochlorid dargestellt werden, so wie auch beim Schütteln der meisten schwer- oder unlöslichen Nitratosalze mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, Waschen mit letzterer und schliesslich mit Weingeist. Es ist in allen Beziehungen dem Chlorid ganz ähnlich, nur hat die Farbe einen stärkeren Stich in's Violette. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100°.

0,4847 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5018 Grm. AgBr (= 44,05 Proc. Brom), welche in 0,3818 Grm. AgCl verwandelt wurden (= 43,91 Proc. Brom).

	Rechnung.	Gefunden.
4 Br	43,72	43,98

Die wässrige Lösung wird vollständig oder fast ganz vollständig durch unterschwefelsaures Natron gefällt in den charakteristischen Formen des Nitratodithionats.

Nitratopurpureokobalt-Quecksilberchlorid.

Unter verschiedenen Verhältnissen bilden sich zwei verschiedene Doppelsalze. Eine kalt gesättigte Lösung von Nitratochlorid liefert mit sehr überschüssiger, kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung eine, jedoch nicht vollständige Fällung von langen rothen Nadeln, welche es nicht gelang in reinem Zu-

stande darzustellen. Wahrscheinlich dasselbe Salz wird erzeugt beim Zusatz von $^1/_4$ normalem Natriumquecksilberchlorid, $NaHgCl_3$, zu der kalt gesättigten Nitratochloridlösung, wobei das Ganze zu einem Magma von langen, blassrosenrothen Nadeln gesteht. Schon beim kurzen Stehen unter der Mutterlauge fangen letztere indessen an, sich in scharlachrothe, millimeterlange und ziemlich breite, schief abgeschnittene Prismen zu verwandeln. Wird $^1/_4$ normales Na_2HgCl_4 angewandt, so wird gewöhnlich ein Gemisch des blassrothen und des scharlachrothen Salzes gebildet, und dasselbe findet statt, wenn man $NaHgCl_3$ zu einer so verdünnten Lösung des Nitratochlorids setzt, dass ein Niederschlag erst nach einigem Stehen erscheint. Wird schliesslich Na_2HgCl_4 nebst überschüssigem Kochsalz oder Salmiak angewandt, so entsteht, besonders beim Stehen und Umrühren, nur das scharlachrothe Salz, zwar am leichtesten aus einer Nitratochloridlösung, jedoch auch aus der kalt bereiteten Nitratlösung. Letztere wird durch $NaHgCl_3$ gar nicht, durch Na_2HgCl_4 beim Stehen und Schütteln gefällt, und zwar fällt alsdann ein Gemisch des blassrothen und des scharlachrothen Salzes.[1])

Dass das scharlachrothe Salz wirklich ein Nitratosalz ist, geht daraus hervor, dass beim Schütteln desselben mit halbverdünnter Salzsäure alles Quecksilber in Lösung geht, während reines Nitratochlorid mit allen Reactionen dieses Salzes zurückbleibt. Besonders lieferte es, mit Weingeist säurefrei gewaschen, an der Luft getrocknet und in kaltem Wasser gelöst, mit unterschwefelsaurem Natron sogleich eine fast ganz vollständige Fällung des Nitratodithionats. Die Analyse des scharlachrothen Quecksilbersalzes führte zur Formel:

$$(NO_3)_2 . (Co_2 . 10\,NH_3) . (HgCl_4)_2.$$

---

[1]) Wie es sich hiernach mit dem von Krok (l. c.) beschriebenen Salze, $(Co_2, 10NH_3)\begin{cases}3\,HgCl_3\\3\,NO_3\end{cases}$, verhält, welches er aus Roseonitrat (d. h. wahrscheinlich Nitratonitrat, vergl. S. 229, möglicher Weise durch Erhitzen der Lösung wieder theilweise in Roseonitrat verwandelt) und Quecksilberchlorid mit etwas Salzsäure erhielt, mag dahingestellt bleiben.

0,7888 Grm. lieferten, vorsichtig zum Glühen erhitzt u. s. w., 0,223 Grm. $CoSO_4$.

0,346 Grm. gaben, in Cyankalium gelöst, mit Schwefelwasserstoff 0,1471 Grm. HgS.

0,2236 Grm. lieferten nach Kochen mit Zink und Wasser u. s. w. 0,2336 Grm. AgCl.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	10,77	10,76
8 Cl	25,91	25,84
2 Hg	36,50	36,65

Nitratopurpureokobalt-Platinchlorid, $(NO_3)_2.(Co_2, 10\,NH_3).2\,PtCl_6$.

Wird aus den kalt bereiteten Lösungen des Nitratonitrats oder des Nitratochlorids beim Fällen mit Wasserstoffplatinchlorid dargestellt und bildet einen zinnoberrothen, krystallinischen Niederschlag von unregelmässig ausgebildeten Prismen. Häufig sind diese gerade abgeschnitten, das eine Ende aber breiter als das andere, häufig sind sie keulenförmig. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich und verliert im lufttrocknen Zustande nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°. Beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure, so lange sich letztere gelb färbt, geht alles Platinchlorid in die Lösung, während Nitratochlorid ungelöst zurückbleibt, welches nach Waschen mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist und nach dem Trocknen an der Luft eine kalte wässrige Lösung liefert, die mit unterschwefelsaurem Natron eine fast ganz vollständige Fällung von Nitratodithionat erzeugt, und zwar zeigt letzteres Salz unter dem Mikroskope die demselben charakteristischen Formen. Hierdurch ist es dargethan, dass das Platindoppelsalz eine Nitratoverbindung ist.

0,5778 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Schmelzen mit reichlichem kohlensaurem Natron ein Filtrat, woraus 0,8136 Grm. AgCl erhalten wurden, und einen Rückstand, der nach Auflösen in Salpetersalzsäure, Eindampfen mit Schwefelsäure und schwachem Glühen des Rückstandes 0,3293 Grm. Platin + Kobaltsulfat ergab (= 57,00 Proc.; Rechn. 57,20), worin 0,1868 Grm. Platin gefunden wurden.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	9,56	9,38
2 Pt	32,09	32,33
12 Cl	34,52	34,81

Krok hat aus dem oben (S. 229) erwähnten Nitratonitrat ein Platindoppelsalz von obiger Zusammensetzung dargestellt. Da er aber nur dasselbe als ziegelrothe, krystallinische Fällung beschreibt; da er nicht angiebt, ob es in kalt bereiteter oder erhitzt gewesener Lösung gefällt ist; da Roseonitrat einen ebenso zusammengesetzten Niederschlag liefert, der aber Krystallwasser enthält, welches bei 100° fortgeht, und da Krok sein Salz vor der Analyse bei 100° trocknete, ohne anzugeben, ob das Salz dabei Wasser verliert oder nicht, so ist es nicht möglich, zu sehen, ob Krok's Salz mit dem obigen identisch sei.

Nitratopurpureokobaltdithionat,
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2S_2O_6, 2H_2O$.

Wird leicht beim Fällen der kalten Lösungen des Nitratonitrats oder des Chlorids mit unterschwefelsaurem Natron erhalten. Die Fällung ist fast ganz vollständig, indem die überstehende Flüssigkeit nur in dickeren Schichten einen Stich in's Rothe zeigt. Der Niederschlag ist schön roth, sehr nahe von der Nüance des Nitratonitrats, seideglänzend und besteht aus schief abgeschnittenen, flachen Nadeln, welche sehr häufig zu einem X zusammengewachsen sind, worin die einspringenden Winkel sehr nahe 72° und 108° gemessen sind. Aus schwach erwärmten Lösungen scheidet sich das Salz in verschiedenen, scharf begrenzten, sicherlich rhombischen Combinationen ab, darunter besonders verschiedene Prismen, durch ein brachydiagonales Doma von 82°—83° zugeschärft. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, in warmem löst es sich leichter, geht aber dabei theilweise in Roseosalz über. Beim Schütteln mit kalter, halb verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wird es beziehungsweise in Nitratochlorid oder -Nitrat verändert. Das lufttrockne Salz enthält $2H_2O$, von denen das eine Molekül einigermaassen schnell neben Vitriolöl entweicht, das andere

dagegen äusserst langsam. Bei 100° geht alles Wasser leicht fort.

4,2427 Grm. (lufttrocken) verloren bei 96stündigem Stehen neben Vitriolöl 0,1032 Grm. (= 2,41 Proc.; Rechn. für $1H_2O$ = 2,35), dann sehr langsam, aber stetig mehr, so dass der gesammte Gewichtsverlust nach 2 Monaten 0,1727 Grm. betrug (= 4,05 Proc.). Bei 100° entwichen dann noch 0,0235, oder im Ganzen 0,1962 Grm. = 4,62 Proc.

0,3401 Grm. verloren bei 100° 0,0160 Grm.

0,5120 Grm. (96 Stunden neben Vitriolöl getrockn.) verloren bei 100° 0,0135 Grm. (= 2,60 Proc.) und lieferten nach Kochen mit Natron, Oxydation mit Salpetersalzsäure u. s. w. 0,641 Grm. $BaSO_4$.

0,4977 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben beim schwachen Glühen 0,2128 Grm. $CoSO_4$.

0,4134 Grm. (desgl.) lieferten 85 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 21,7° und 757,8 Mm. Druck.

Rechn. für wasserfreies Salz.		Gefunden.	
12 N	22,95	23,16	—
2 Co	16,12	16,15	—
$2S_2O_6$	43,72	43,98	—
Rechn. für $1H_2O$ im gewäss. Salz	2,35	2,41	2,60
„ „ $2H_2O$ „ „ „	4,69	4,62	4,70

Nitratopurpureokobaltsulfat, $(NO_3)_2.(Co_2, 10NH_3).2SO_4, 2H_2O$.

Uebergiesst man 2 Grm. Nitratochlorid mit 50 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (von etwa 17 Proc. H_2SO_4) und dann mit 100 Ccm. Wasser, so löst sich Alles zu einer schön rothen Flüssigkeit, aus welcher 70 Ccm. Weingeist von 90 Proc. Tr. sehr bald das Nitratosulfat abscheiden als sehr schöne Nadeln, in Masse ziemlich genau von der Farbe des Nitratonitrats. Das Salz wird mit einem Gemenge von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. gewaschen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus dem Nitratonitrat kann es auf ganz entsprechende Weise dargestellt werden. Unter dem Mikroskop erscheinen die Nadeln nicht wohl ausgebildet; die Enden sind gewöhnlich hohlmeiselförmig ausgekehlt. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur Spuren von Wasser, bei 135°—140° im Verlauf von 24 Stunden alles. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwierig. Die Lösung des aus dem Chlorid dargestellten

Salzes enthält kein Chlor, reagirt völlig neutral, enthält reichlich Schwefelsäure und giebt reichlich die gewöhnlichen Reactionen der Nitratosalze (mit verdünnter Salzsäure, unterschwefelsaurem Natron u. s. w.). Während folglich verdünnte Schwefelsäure aus dem Nitratonitrat nur $^2/_3$ der Salpetersäure austreibt, treibt sie aus dem Roseonitrat alle Salpetersäure aus unter Bildung und theilweiser Abscheidung von Roseosulfat (vergl. S. 234).

0,5586 Grm. (bei 100° getrocknet, aus Nitratochlorid) hinterliessen beim schwachen Glühen 0,2692 Grm. $CoSO_4$.

0,4376 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stunden bei 140° 0,0255 Grm. H_2O.

0,4446 Grm. (bei 100° getrocknet; aus Nitratonitrat) verloren bei 140° 0,0277 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen 0,2300 Grm. $CoSO_4$.

Rechn. f. gewässertes Salz.		Gefunden.	
2 Co	18,44	18,34	18,37
$2H_2O$	5,63	5,83	5,73

Nitratopurpureokobaltchromat, $(NO_3)_2.(Co_2, 10NH_3).2CrO_4$.

Wird eine kalt gesättigte Lösung des Nitratonitrats mit normalem chromsauren Kali gefällt, so entsteht ein ockergelber bis ziegelrother Niederschlag von Nitratochromat. Die Fällung ist eine fast vollständige, indem das Salz in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist. Unter dem Mikroskop erscheint es als gezahnte Aggregate kleiner Krystalle, anscheinend Octaëder. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers; beim Erhitzen über einer Lampe zersetzt es sich unter einer, jedoch nicht sehr heftigen Feuererscheinung und unter Funkensprühen. Es hinterlässt hierbei ein schwarzes Pulver. Dass das Salz ein Nitratosalz ist, geht mit voller Sicherheit aus dem, zu der unten angeführten Analyse angewandten Verfahren hervor. Beim wiederholten Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure wurde das Salz nämlich in sich lösende Chromsäure und in die sehr annähernd theoretische Menge Nitratochlorid zersetzt, welch' letzteres, mit halbverdünnter Salzsäure chromsäurefrei, dann mit Weingeist salzsäurefrei gewaschen und schliesslich ge-

trocknet, eine wässrige Lösung lieferte, welche durch unterschwefelsaures Natron fast ganz vollständig in den für das Nitratodithionat charakteristischen Formen gefällt wurde.

0,5033 Grm. ergaben auf oben genannte Weise 0,4242 Grm. bei 100° getrocknetes Nitratochlorid. Das Filtrat, welches alles Chrom enthielt, wurde auf dem Wasserbade bedeutend eingedampft unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist. Nach 24stündigem Stehen fanden sich dann 0,0052 Grm. Chloropurpureochlorid = 0,0057 Grm. Nitratochlorid ausgeschieden; von letzterem wurden folglich im Ganzen 0,4299 Grm. (= 85,43 Proc.; Rechn. 85,89) gefunden. Das salzsaure Filtrat ergab auf übliche Weise 0,1208 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.	Gefunden.
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3)$	63,88	63,54
2 Cr	16,28	16,47

Diese Angaben stimmen mit denen von Gibbs[1]) gar nicht überein. Nach diesem Forscher soll sich aus Nitratonitrat und chromsaurem Kali ein Salz, $(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}O\\2CrO_4\end{matrix}'$ bilden nach der Gleichung:

$$(Co_2, 10NH_3) . 6NO_3 + 2K_2CrO_4 + H_2O = (Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}O\\2CrO_4\end{matrix} + 4KNO_3 + 2HNO_3.$$

Diese Gleichung bietet sogleich die Unwahrscheinlichkeit dar, dass sich neben freier Salpetersäure kein dichromsaures, sondern ein chromsaures und noch dazu ein basisches Salz bildet. Dem ist in der That nicht so, wovon man sich leicht überzeugt. Wird eine kalt gesättigte Lösung des Nitratonitrats mit wenig überschüssigem chromsauren Kali gefällt, so liefert die filtrirte Flüssigkeit, mit normalem essigsauren Bleioxyd gefällt, ein ganz neutral reagirendes Filtrat. Dass das gefällte und ausgewaschene Kobaltammoniaksalz reichlich Salpetersäure enthält, ist nach Zersetzen desselben beim Kochen mit Natron u. s. w. leicht nachzuweisen. Gibbs hat angenommen, das gefällte Salz lasse sich unverändert aus siedendem essigsauren Wasser umkrystallisiren. Aber hierbei geht es in Roseosalz über. Denn die gekochte Lösung liefert nach Verdünnen mit so viel Wasser, dass sie

[1]) Proceed. Amer. Acad. 10, 35.

sich auch beim Erkalten klar erhält, auf Zusatz von pyrophosphorsaurem Natron und Stehen eine fast vollständige Fällung von millimeterbreiten, sechsseitigen Tafeln von Natrium-Roseokobalt-Pyrophosphat. Beim Erkalten der ursprünglichen unverdünnten essigsauren Lösung scheidet sich ein Salz oder ein Gemenge mehrerer Salze ab, ganz von dem von Gibbs angegebenen Aussehen, nämlich als bronzeglänzende, bräunliche Krystallwarzen. Dieser Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop als feine Nadeln, mit breiten, gelben, durchsichtigen Blättchen gemischt. Auch nach sehr langem Auswaschen, wo übrigens viel Substanz verloren geht, indem das Salz ziemlich leicht löslich ist (mit gelbbrauner Farbe in dünnen, mit fast blutrother in dickeren Schichten, ganz wie es Gibbs mit gewöhnlicher Genauigkeit angiebt), zeigt sich das rückständige Salz noch so stark salpetersäurehaltig, dass das umkrystallisirte Salz offenbar Salpetersäure als wesentlichen Bestandtheil enthält. Alle Waschwässer, so wie die Lösung des rückständigen Salzes ergeben unzweifelhafte Reaction auf Roseosalz mit pyrophosphorsaurem Natron.

Aller Wahrscheinlichkeit nach analysirte daher Gibbs ein Gemenge. Dass das Salz $(Co_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}O\\2\,CrO_4\end{matrix}$, wenn überhaupt existenzfähig, sich nicht auf diese Weise bildet, ist sicher.

Nitratopurpureokobaltdichromat, $(NO_3)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . 2\,Cr_2O_7, 2\,H_2O$.

Beim Fällen der kalt gesättigten Lösungen von Nitratonitrat oder Nitratochlorid mit dichromsaurem Kali entsteht sogleich ein deutlich krystallinischer, orangefarbener Niederschlag von farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten. Das lufttrockne Salz verliert, obwohl sehr langsam, neben Vitriolöl sein Krystallwasser. Ueber einer Lampe erhitzt zeigt es eine weit heftigere Feuererscheinung als das Nitratochromat, und hinterlässt einen sehr voluminösen, moosähnlichen (nicht Theeblättern ähnlichen) blaugrünen Rückstand. Dass das Salz ein Nitratosalz ist, lässt sich ganz wie für das Ni-

tratochromat darthun (siehe die unten angeführte Analyse). — In kaltem Wasser löst es sich schwierig, jedoch leichter als das Chromat, so dass die wässrige Lösung mit unterschwefelsaurem Natron, obwohl erst nach kurzem Stehen, Niederschlag von Nitratodithionat giebt. Bei längerem Stehen unter der Mutterlauge verliert das Nitratodichromat bedeutend an Volumen und wird zu einem fast scharlachrothen grosskrystallinischen Pulver von rhombischen, ganz wohl ausgebildeten Combinationen.[1]) Wird das gefällte Salz sogleich mit kaltem Wasser gewaschen und auf Filtrirpapier zum Abtröpfeln und Trocknen hingelegt, so tritt keine solche Veränderung ein.

0,5775 Grm. (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl sehr langsam im Ganzen 0,0228 Grm. H_2O und lieferten, ganz wie das Chromat behandelt, 0,3575 Grm. Nitratochlorid. Die filtrirte Flüssigkeit ergab 0,0041 Grm. Chloropurpureochlorid = 0,0045 Grm. Nitratochlorid und 0,2030 Grm. Cr_2O_3.

Rechn. für das gewässerte Salz.		Gefunden.
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3)$	46,71	46,62
4 Cr	23,82	24,12
$2H_2O$	4,08	3,95

Auch dieses Salz hat Gibbs wahrscheinlich unter den Händen gehabt, es aber nicht in unverändertem Zustande untersucht. Beim Umkrystallisiren desselben aus kochendem, schwach essigsaurem Wasser hat er dasselbe in ein Salz umgebildet erhalten, welchem er die Formel

$$(Co_2, 10NH_3) . 3Cr_2O_7, H_2O$$

ertheilt, und das er zuerst[2]) für ein Purpureosalz hält, während er später[3]) geneigt scheint, dasselbe als ein Roseosalz zu betrachten. Letzteres ist in der That der Fall. Wird das Nitratodichromat aus kochendem, mit Essigsäure angesäuerten Wasser umkrystallisirt, so erhält man beim Erkalten einen rothbraunen Niederschlag von mikroskopischen, kleinen, rothbraunen Nadeln und schliesslich bronzebraunen Blättern. Das Filtrat giebt sehr bald Roseoreaction mit pyrophosphor-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 235; **19**, 56.
[2]) Proceed. Amer. Acad. **10**, 37.
[3]) Das. **11**, 23.

saurem Natron. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer mit bräunlichgelber Farbe löslich und enthält nach dem Auswaschen keine oder doch nur unerhebliche Spuren Salpetersäure. In Wasser von 60° ist das Salz ziemlich löslich, und diese Lösung liefert mit pyrophosphorsaurem Natron beim Stehen eine fast vollständige Fällung von millimeterbreiten, sechsseitigen Tafeln des öfter erwähnten Roseodoppelsalzes. Schon die kalte (sehr verdünnte) Lösung liefert beim Stehen einzelne solche.

Nitratopurpureokobalt-Diaminkobaltnitrit,

$$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2[(NO_2)_8 (Co_2, 4NH_3)].$$

Eine 40° warme wässrige Lösung von Erdmann's Salz, $K_2 . (NO_2)_8 (Co_2 . 4NH_3)$ [1]), liefert mit der kalt bereiteten Lösung des Nitratonitrats sehr bald einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag obiger Verbindung. Nach einigen Stunden ist Alles ausgeschieden, was sich überhaupt abscheidet, denn ganz vollständig ist die Fällung nicht. Das Salz erscheint unter dem Mikroskope als rhomboidale Blätter mit stark hervortretenden Diagonalen und von den Winkeln etwa 80° und 100°. Häufig sind die Seiten der Rhomben

---

[1]) Zur Vervollständigung der ziemlich dürftigen Angaben Erdmann's (dies. Journ. 97, 385) über die Darstellung dieses Salzes diene Folgendes: Man löst 10 Grm. kohlensaures Kobaltoxydul in der eben nöthigen Menge verdünnter Salzsäure, fügt noch einen Tropfen Salzsäure hinzu, füllt die Lösung bis zu 200 Ccm. auf und löst darin 70 Grm. Salmiak. Andererseits löst man 100 Grm. salpetrigsaures Kali in 100 Ccm. Wasser. Die zwei Lösungen werden auf 50° erhitzt, und die Lösung des salpetrigsauren Kalis in die andere eingegossen. Das Gemisch erhält man etwa $^1/_2$ Stunde auf 50° und lässt dann freiwillig erkalten. Nach 24 Stunden findet man dann ein Gemenge von Erdmann's obigem Salze, mit einem schmutziggelben feinen Niederschlag abgeschieden. Letzterer lässt sich nach Abgiessen der oben stehenden Flüssigkeit durch einmaliges Schlämmen mit kaltem Wasser grossentheils entfernen. Dann löst man den Rückstand in einer geringen Menge siedenden Wassers, filtrirt und lässt das Filtrat erkalten. Hierbei scheidet sich das Kalium-Diaminkobaltnitrit als schön gelbbraune, glänzende Krystalle in reinem Zustande ab. Ausbeute annähernd 10 Grm.

eingebogen (so besonders bei den dünneren, gelben bis orangegelben Blättern, welche aus der concentrirteren Lösung des Nitratochlorids erhalten werden), und nicht selten schrumpfen die Formen so ein, dass wesentlich nur die Diagonale stehend bleiben. Sie zeigen sich dann als geradwinklige Kreuze, durch Zusammenwachsen octaëderähnlicher Formen gebildet. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und verliert in lufttrocknem Zustande nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°. Wird das neben Vitriolöl getrocknete Salz mit sehr grossem Ueberschuss einer 20procentigen Salmiaklösung in einer wohlverschlossenen Flasche längere Zeit geschüttelt, so liefert es über 90 Proc. der theoretisch möglichen Menge Nitratochlorid, welches zuerst mit 20procentiger Salmiaklösung, dann mit halbverdünnter Salzsäure, schliesslich mit Weingeist gewaschen, nach dem Trocknen, zuletzt bei 100°, gewogen werden kann, und das, in kaltem Wasser gelöst, mit unterschwefelsaurem Natron eine so vollständige Fällung von Nitratodithionat liefert, dass die obenstehende Flüssigkeit in Schichten von 2,5 Cm. Dicke ganz farblos erscheint. Hiermit ist bewiesen, dass das Salz ein Nitratosalz ist. Der Verlust ist leicht erklärlich, weil das Nitratochlorid, wie man sich leicht überzeugt, in 20procentiger Salmiaklösung nicht absolut unlöslich ist. Halb verdünnte Salzsäure zur Zersetzung anzuwenden ist nicht thunlich, weil sich das freigemachte Wasserstoff-Diaminkobaltnitrit bald zersetzt. Wie durch Salmiak, so wird das Salz auch beim Schütteln mit salpetersaurem Ammon unter Abscheidung von Nitratonitrat zersetzt; das gelbe Filtrat enthält dann ausser salpetersaurem Ammon auch Ammonium-Diaminkobaltnitrit und liefert mit Silbernitrat das entsprechende Silbersalz in den für dieses charakteristischen Formen. Die Constitution des abgehandelten Salzes ist somit vollständig sicher.

0,4298 Grm. (neben Vitriolöl getrockn.) lieferten nach Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade u. s. w. 0,2632 Grm. $CoSO_4$.

0,9558 Grm. (desgl., aber aus einer anderen Darstellung) lieferten auf oben beschriebene Weise 0,3155 Grm. Nitratochlorid.

	Rechnung.	Gefunden.
6 Co	23,29	23,31
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3)$	27,10	24,60

Gibbs[1]) beschreibt einen dunkelorangerothen Niederschlag, den er aus Erdmann's Salz und Nitratonitrat erhielt, als ein Purpureosalz von der Formel:

$$(Co_2, 10NH_3) . 3[(NO_2)_8 (Co_2, 4NH_3)].$$

(Rechnung 24,20 Proc. Co)

Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass Gibbs in der That nicht, wie er, wahrscheinlich durch einen Rechenfehler, glaubt, 24,11, sondern 20,48 Proc.[2]) Kobalt im Salze gefunden hat, und dass dies die einzige Bestimmung ist, die er ausgeführt hat. Schon hieraus folgt mit Sicherheit, dass Gibbs ein ganz anderes Salz als ich untersuchte. Hat er eine heisse Nitratonitratlösung angewandt, ist es wahrscheinlich ein Roseosalz gewesen, womit auch der von Gibbs hervorgehobene leichte Uebergang in Xanthosalz passen würde.

Nitratopurpureokobaltoxalat,

$$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3) . 2C_2O_4,$$

wird, wie oben (S. 239) angegeben, aus dem Nitratochlorid dargestellt und bildet schön rothe, mehrere Mm. lange Nadeln. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100° und zeigt sich nach den unten angewandten analytischen Verfahrungsweisen mit Sicherheit von obiger Zusammensetzung.

0,4492 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten, wie das Nitratochromat behandelt, 0,4164 Grm. bei 100° getrocknetes Nitratochlorid (als solches mittelst unterschwefelsauren Natrons nachgewiesen). Aus dem Filtrate wurden beim Abdampfen und Stehenlassen 0,0040 Grm. Chloropurpureochlorid = 0,0044 Grm. Nitratochlorid erhalten.

0,4866 Grm. (desgl.) wurden mit Natron gekocht. Das Filtrat vom Kobaltoxydhydrat wurde mit Essigsäure übersättigt und mit Chlorcalcium gefällt. Der oxalsaure Kalk hinterliess vor dem Gebläse 0,0931 Grm. gebrannten Kalk.

---

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 8 bis 9.

[2]) 0,4583 Grm. Salz ergaben ihm 0,2466 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung.	Gefunden.
$(NO_3)_2 . (Co_2, 10NH_3)$	70,07	69,66
$2\,C_2O_4$	29,93	30,14
	100,00	99,80

Wenn Gibbs[1]) aus Nitratonitrat und oxalsaurem Ammon nur, und aus Chloropurpureochlorid bisweilen Roseooxalat erhielt, hat dies unzweifelhaft seinen Grund darin, dass er erhitzt gewesene Lösungen der Purpureosalze anwandte.

Nachtrag.

Im Vorhergehenden sind mehrere Fehlschlüsse nachgewiesen worden, welche durch den bisher nicht beachteten Uebergang der Purpureosalze in Roseosalze beim Erhitzen ihrer schwach angesäuerten Lösungen veranlasst wurden. Einige andere Fälle derselben Art und von grösserer Wichtigkeit muss ich noch erwähnen.

Der eine betrifft eine meiner wichtigsten Reactionen auf Roseosalze, nämlich die mit pyrophosphorsaurem Natron. Die hierbei gebildete Verbindung[2]) ist von Braun[3]) und später von Gibbs[4]) studirt worden. Beide stellen das Salz aus Purpureosalzen dar, Braun aus Chloropurpureokobaltchlorid, Gibbs zugleich aus dem Nitratonitrat. Keins von diesen Salzen wird indessen in kalt bereiteter und daher unveränderter Lösung durch pyrophosphorsaures Natron ge-

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 4—5, 21—22.

[2]) Eine vorläufige Mittheilung von Vortmann (Ber. Berl. chem. Ges. 1878, 2181) deutete an, dass er möglicherweise dieses Salz in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen würde. Obwohl ich schon damals über die Roseonatur des Salzes völlig klar war und immer seine Bildung als Reaction auf Roseokobaltsalze benutzte, habe ich daher bisher darüber nichts veröffentlichen wollen. Weil aber jetzt fast zwei Jahre seit Vortmann's Mittheilung verstrichen, und das Salz eine wesentliche Rolle in der Beweisführung für die Existenz der Nitratoverbindungen spielt, habe ich nicht geglaubt, die Veröffentlichung meiner Resultate länger aufschieben zu dürfen.

[3]) Unters. über ammon. Kobalt-Verb., Göttingen 1862, 26.

[4]) Proceed. Amer. Acad. 11, 6.

fällt. Dagegen liefern alle Roseosalze (so das Chlorid, das Bromid, das Jodid, das Nitrat[1]), das Sulfat, das Carbonat, das Dichromat, das Acetat) mit pyrophosphorsaurem Natron einen blassrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsauren Natron löst, sich bald aber wieder als hexagonale glänzende Täfelchen abscheidet, bei den leichter löslichen Roseokobaltsalzen so reichlich, dass die Flüssigkeit gesteht. Ganz so verhalten sich die angesäuerten, kürzere oder längere Zeit erhitzt gewesenen Lösungen des Nitratonitrats und des Chloropurpureokobaltchlorids. Schon hieraus folgt, dass das Salz ein Roseosalz sein muss, und dass, wenn es Braun und Gibbs aus Purpureosalzen erhalten haben, dies in dem oben erwähnten Uebergang der letzteren in Roseosalze seinen Grund hat. Aber auch analytisch lässt es sich sowohl für das reine, aus Ammoniak umkrystallisirte Salz (s. unten), als für das direct gefällte krystallinische und nur mit kaltem Wasser gewaschene Salz nachweisen, dass die Verbindung ein Roseosalz ist. Beide lösen sich sehr leicht in mit einigen Tropfen verdünnter Salz- oder Salpetersäure versetztem Wasser, und diese Lösungen haben genau die Farbe der Roseokobaltsalze. Die salzsaure Lösung wird nicht durch schwache Salzsäure, wohl aber, unter Abkühlen, von concentrirter gefällt und scheidet dabei Roseochlorid ab. Mit Ferridcyankalium liefert sie beim Schütteln sogleich Roseokobaltferridcyanid in den gewöhnlichen Formen dieses Salzes. Mit Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Concentration (1:20) erzeugt sie keinen Niederschlag; setzt man aber den gemischten Flüssigkeiten schwefelsaure Magnesia hinzu, so scheidet sich sogleich das charakteristische Roseosulfatplatinchlorid, $(Co_2, 10NH_3)\frac{2SO_4}{PtCl_6}$, in sechsseitigen Täfelchen ab. Die salpetersaure Lösung liefert schon mit überschüssiger

[1]) Für dieses Salz haben übrigens schon Gibbs und Genth (Sill. Amer. Journ. [2] 23, 246) bemerkt, dass es sowohl durch pyrophosphorsaures Natron gefällt wird, als auch dass sich der Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, und dass er sich sehr bald wieder aus dieser Lösung krystallinisch abscheidet.

verdünnter Salpetersäure gelbrothes Roseokobaltnitrat; mit Wasserstoffplatinchlorid giebt sie denselben Niederschlag wie Roseonitrat, nämlich Roseonitratplatinchlorid in den allerdings unregelmässigen, aber doch ganz charakteristischen Formen dieses Salzes. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das in Rede stehende Pyrophosphat ebenfalls leicht; beim kurzen Stehen der Lösung scheiden sich Quadratoctaëder von gewöhnlichem Roseosulfat aus. Wird der schwefelsauren Lösung sofort Wasserstoffplatinchlorid zugesetzt, so scheidet sich sehr reichlich Roseosulfatplatinchlorid ab. Hiermit ist es ausser Frage gestellt, dass das in Rede stehende Pyrophosphat ein Roseosalz ist.

Sowohl Braun wie Gibbs gaben dem Salz die Formel:

$$10NH_3, Co_2O_3, 2P_2O_5, 21H_2O.$$

Braun discutirt gar nicht diese für ein Pyrophosphat eigenthümliche Formel. Gibbs nimmt an, das Salz sei ein Dipyrophosphat, nach Art der Dichromate u. s. w., nämlich $(Co_2, 10NH_3).(P_4O_{13})^{VI}, 21H_2O$. Beide geben für die Bildung des Salzes die Gleichung:

$$(Co_2, 10NH_3)Cl_6 + 2Na_4P_2O_7 + H_2O = (Co_2, 10NH_3).P_4O_{13} + 6NaCl + 2NaOH,$$

und beide sehen eine besondere Stütze für die Richtigkeit der Gleichung darin, dass die Flüssigkeit, aus welcher das Salz auskrystallisirt ist, stark alkalisch reagirt.

Es kam mir nun sehr unwahrscheinlich vor, dass sich ein Dipyrophosphat oder ein saures pyrophosphorsaures Salz, $[(Co_2, 10NH_3).(P_2O_7)_2.H_2]$, unter gleichzeitigem Freiwerden von Natronhydrat bilden sollte. Und die Sachlage ist in der That eine ganz andere. Die alkalische Reaction der Mutterlauge rührt keineswegs von freiem Natronhydrat, sondern von überschüssigem pyrophosphorsauren Natron her, welch letzteres Salz auch nach wiederholtem Umkrystallisiren und in chemisch reinem Zustande stark alkalisch reagirt. Zum Beweis hierfür mag dienen: erstens, dass 2 Mol. Natronhydrat in kalter verdünnter Lösung, zu 1 Mol. des Salzes nach Braun's und Gibbs' Formel gesetzt, allerdings nicht alles Salz, sondern doch bei Weitem den grössten Theil

desselben zu einer schön rothen Flüssigkeit auflöst; dann aber die folgenden Versuche, zu welchen reines, vollständig neutrales Roseokobaltsulfat, $(Co_2, 10NH_3) . 3SO_4, 5H_2O$, und reines, mehrmals umkrystallisirtes pyrophosphorsaures Natron (gef. 40,41 % H_2O; Rechn. 40,36), letzteres in einer Lösung, die in 100 Ccm. genau 4 Grm. des gewässerten Salzes enthielt, angewandt wurden.

1) 0,7563 Grm. Roseosulfat wurden in Wasser von 30° gelöst und die Lösung zu 38 Ccm. Natriumpyrophosphatlösung gesetzt (oder 1 Mol. Roseosalz zu 3 Mol. Pyrophosphat). Hierbei blieb Alles gelöst, aber nach wenigen Augenblicken erstarrte Alles zu einem rosenrothen Krystallbrei von selbst unter dem Mikroskop haarfeiner und wie Haare gekrümmter Nadeln. Aber nach einigem Stehen verschwanden diese, indem sie in das hexagonale Salz umgewandelt wurden, welches im Verhältniss zu dem haarfeinen ein sehr geringes Volum einnahm. Das Filtrat vom hexagonalen Salz wurde nicht durch pyrophosphorsaures Natron, sondern sogleich durch Roseosulfat gefällt. Er reagirte alkalisch, jedoch bei Weitem nicht so stark wie die angewandte Menge, entsprechend verdünntem phosphorsauren Natron.

2) 2,997 Grm. Roseosulfat wurden wie in (1) aufgelöst und mit 75.2 Ccm. pyrophosphorsaurem Natron gefällt (oder 2 Mol. Roseosulfat : 3 Mol. Pyrophosphat). Es bildete sich fast augenblicklich eine so reichliche Menge feiner rosenrother Nadeln, dass Alles erstarrte. Diese Nadeln veränderten sich aber nicht, selbst bei mehrtägigem Stehen unter der Flüssigkeit. Das Filtrat wurde weder durch Roseosulfat, noch durch pyrophosphorsaures Natron gefällt und reagirte (mit Phenolphthalein, welches pyrophosphorsaures Natron stark röthet) völlig neutral. Die feinen Nadeln lösten sich leicht in pyrophosphorsaurem Natron und schieden sich beim Stehen fast vollständig in Form des hexagonalen Salzes wieder ab. Nach Auswaschen mit kaltem Wasser wurden sie in kaltem verdünnten Ammoniak gelöst und krystallisirten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels als rothe, flache, spitze Nadeln aus, welche an der Luft ungemein leicht verwitterten, so dass es nicht möglich erschien,

dieselben in unverwittertem Zustande für die Analyse zu erhalten. Nach seinen Reactionen ist das Salz ein pyrophosphorsaures Roseosalz, das kein Natron enthält. Von dem an der Luft verwitterten Salze verloren:

0,5412 Grm. des zuerst auskrystallisirten, bei 100° in 48 Stunden 0,091 Grm. und hinterliessen beim Glühen einen in der Hitze smalteblauen, nach dem Erkalten blauvioletten, nicht geschmolzenen, nur zusammengesinterten Rückstand von 0,2825 Grm. Der letztere lieferte nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron ein krystallinisches Kobaltoxyd, das nach Auswaschen und Glühen 0,1235 Grm. Co_6O_7 ergab, und 0,2597 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5057 Grm. des zuletzt auskrystallisirten Salzes verloren in 48 Stunden bei 100° 0,0842 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2655 Grm.

Das verwitterte Salz ist folglich ein normales pyrophosphorsaures Roseosalz:

$$(Co_2, 10\,NH_3)_2 \cdot (P_2O_7)_3, 16\,H_2O$$

und verliert bei 100° 13 Mol. Wasser.

	Rechnung.			Gefunden.		
$4\,CoO$	300	52,38	21,65	52,20	22,04	52,50
$3\,P_2O_5$	426		30,73		30,66	
$13\,H_2O$	234	—	16,88	16,81	—	16,65

3) 0,6978 Grm. Roseosulfat wurden wie in (1) aufgelöst und mit 23,35 Ccm. pyrophosphorsaurem Natron gefällt (oder 1 Mol. Roseosalz: 2 Mol. Pyrophosphat). Der Niederschlag besteht aus feinen rosenrothen Nadeln, welche sich indessen beim Stehen unter der Flüssigkeit langsam in millimetergrosse Krystalle des hexagonalen Salzes verändern. Die Umbildung erfordert mehrere Tage. Anfangs reagirt die überstehende Flüssigkeit alkalisch, jedoch bei Weitem nicht so stark, wie die angewandte und entsprechend verdünnte Menge Natriumpyrophosphat, und wird durch Roseosulfat gefällt. Aber wenn die Umbildung vollendet ist, reagirt sie völlig neutral und wird weder durch Roseosulfat, noch durch pyrophosphorsaures Natron gefällt.

In allen drei Fällen ist die Fällung eine annähernd vollständige.

Hieraus geht hervor, 1) dass das hexagonale Salz nicht

unter Freiwerden von Natronhydrat gebildet wird, 2) dass es, weil aus 1 Mol. Roseosalz und 2 Mol. Natriumpyrophosphat entstehend, folglich selbst Natron enthalten muss, und 3) dass es auch ein normales, natriumfreies Roseokobaltpyrophosphat giebt, welches jedoch nur bei einem gewissen Minimum von Natriumpyrophosphat entsteht. Alles zusammengenommen, sind die in oben erwähnten Fällen stattfindenden Reactionen sicherlich die folgenden:

1) $(Co_2, 10\,NH_3).3\,SO_4 + 3\,Na_4P_2O_7$
$= (Co_2, 10\,NH_3).(P_2O_7)_3.Na_6 + 3\,Na_2SO_4$ und
$(Co_2, 10\,NH_3).(P_2O_7)_3.Na_6$
$= (Co_2, 10\,NH_3).(P_2O_7)_2.Na_2 + Na_4P_2O_7$.

2) $2\,[(Co_2, 10\,NH_3).3\,SO_4] + 3\,Na_4P_2O_7$
$= (Co_2, 10\,NH_3)_2.(P_2O_7)_3 + 6\,Na_2SO_4$.

3) $(Co_2, 10\,NH_3).3\,SO_4 + 2\,Na_4P_2O_7$
$= (Co_2, 10\,NH_3).(P_2O_7)_2.Na_2 + 3\,Na_2SO_4$.

Jedoch stellt die Gleichung (3) nur das Endresultat dar, indem die durch (1) und (2) dargestellten Processe zuerst eintreten (1 : 2 = 3 : 6).

Diese Schlussfolgerungen werden durch die unten angeführten Analysen vollständig bestätigt, welche zur Formel

$$(Co_2, 10\,NH_3).(P_2O_7)_2.Na_2, 25\,H_2O$$

für das hexagonale Salz führen.

0,4875 Grm. (aus gekochtem Chloropurpureokobaltchlorid dargestellt, lufttrocken, aber gar nicht verwittert, nicht umkrystallisirt) verloren bei 48stündigem Stehen neben Vitriolöl 0,1251 Grm. (= 25,66 Proc.; Rechn. für $16\,H_2O$ = 25,44, dann stetig, aber sehr langsam mehr). Bei 100° war der Wasserverlust im Ganzen 0,1785 Grm. (= 36,62 Proc.; Rechn. für $23\,H_2O$ = 36,57). Beim Glühen blieb ein auch nach dem Erkalten smalteblauer, völlig geschmolzener Rückstand von 0,2115 Grm. (= 43,38 Proc.; Rechn. für Na_2O, $2\,CoO$, $2\,P_2O_5$ = 43,82 Proc.)

0,7105 Grm. (desgl.) wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Das ausgewaschene, krystallinische Kobaltoxyd wurde geglüht, in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen u. s. w. So wurden 0,1981 Grm. $CoSO_4$ und aus dem ersten Filtrate auf gewöhnliche Weise 0,2828 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten (= 10,61 Proc. Co, 25,48 Proc. P_2O_5).

0,5243 Grm. (aus Roseokobalthydrat, mit Salpetersäure sehr schwach übersättigt, nicht umkrystallisirt) verloren bei 100° 0,1947

Grm. (= 37,14 Proc.) und hinterliessen beim Glühen einen Rückstand von 0,2286 Grm. (= 43,60 Proc.).

0,4999 Grm. (aus gekochtem Nitratonitrat, nicht umkrystallisirt) verloren bei 100° 0,1840 Grm. (= 36,80 Proc.) und gaben einen Glührückstand von 0,2186 Grm. (= 43,72 Proc.).

0,4373 Grm. (aus Roseonitrat; das Salz war aus Ammon [s. unten] umkrystallisirt) verloren bei 100° 0,1613 Grm. (= 36,66 Proc.) und hinterliessen beim Glühen 0,1895 Grm. (= 43,34 Proc.).

0,5110 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1412 Grm. $CoSO_4$ (= 10,52 Proc. Co) und 0,2006 Grm. $Mg_2P_2O_7$ (= 25,11 Proc. P_2O_5).

1,2658 Grm. (desgl.) wurden mit Salpetersäure gekocht, wobei sich fast alles Kobalt als Nitratonitrat ausschied. Nach Verdünnen mit schwacher Salpetersäure wurde filtrirt; das noch rückständige Kobalt wurde auf gewöhnliche Weise mit Schwefelammonium abgeschieden, und das Filtrat mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Nach Zusatz von essigsaurem Ammoniak wurde die Phosphorsäure mit Eisenchlorid u. s. w. abgeschieden und das Natron als Sulfat gewogen. So wurden 0,1620 Grm. Na_2SO_4 (= 5,59 Proc. Na_2O) erhalten.

1,0549 Grm. (aus Roseosulfat dargestellt und aus Ammoniak umkrystallisirt) wurden in einer Platinschale mit Chlorbarium und Barytwasser gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, das Filtrat von schwarzem Kobaltoxyd, pyrophosphorsaurem und kohlensaurem Baryt wurde mit Schwefelsäure von Baryt befreit und lieferte dann 0,127 Grm. Na_2SO_4 (= 5,27 Proc. Na_2O).

0,9487 Grm. (desgl.) verloren bei 72stündigem Stehen neben Vitriolöl 0,2327 Grm. (= 24,53 Proc.), dann haben sie nach sechsmonatlichem Stehen neben häufig gewechseltem Vitriolöl noch 0,1078 Grm. verloren, folglich im Ganzen 0,3405 Grm. (= 35,89 Proc.). Der Verlust nähert sich also sehr dem bei 100°.

	Rechnung.			Braun.		Gibbs.	Jörgensen.				
$10NH_3$	170	15,02		—	—	—	—	—	—	—	—
2 Co	118	10,42		9,89	11,83	—	10,61	—	—	10,52	—
2 O	32	2,82	43,81	—	43,28	43,24	43,38	43,60	43,72	43,34	—
Na_2O	62	5,49		—	—	—	—	—	—	5,27	5,59
$2P_2O_5$	284	25,09		—	28,29	—	25,48	—	—	25,11	—
O	16	1,41		—	—	—	—	—	—	—	—
$2H_2O$	36	3,18		—	—	—	—	—	—	—	—
$23H_2O$	414	36,57		37,83	37,46	35,67	36,62	37,14	36,80	36,66	—
	1132	100,00									
80 H	80	7,07		—	—	7,22	—	—	—	—	—

Hiermit stimmen, wie man sieht, auch Gibbs' Analysen sehr gut, die von Braun theilweise auch (Glührückstand, Wasserverlust bei 100°), theilweise aber nur einigermaassen (Kobalt) oder schlecht (Phosphorsäure). Ausserdem giebt Braun an, das Salz sei natronfrei, und verleitet dadurch Gibbs, welcher überhaupt Braun's ziemlich unreifer Arbeit zu viel Gewicht beilegt, zu derselben Annahme.

Das direct gefällte Salz ist, wie es aus den Analysen hervorgeht, fast eben so rein, wie das aus Ammoniak umkrystallisirte. Weil es aber, wie oben nachgewiesen, zwei pyrophosphorsaure Roseokobaltsalze giebt, ein natronfreies und ein natronhaltiges, so habe ich beim Umkrystallisiren folgendes Verfahren gebraucht. Das gefällte und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschene Salz wird in erwärmtem verdünnten Ammoniak gelöst. Bei freiwilligem Verdunsten der filtrirten Lösung scheidet sich, falls ursprünglich ein Gemenge der zwei Salze vorlag, auch ein Gemenge ab. Letzteres wird mehrmals mit kaltem verdünnten Ammoniak ausgezogen, wobei sich alles natronfreie Salz nebst etwas natronhaltigem löst, und der ungelöste Rückstand wird in warmem verdünnten Ammoniak gelöst. Weil sich hierbei etwas Luteosalz bilden kann, wird die Lösung erkalten lassen und dann erst filtrirt. Die filtrirte Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten reines hexagonales Salz, gewöhnlich aus gerade abgeschnittenen hexagonalen Prismen bestehend.

Das gefällte Salz verwittert leicht an der Luft, das aus Ammoniak umkrystallisirte reine Salz schwieriger (enthält es natronfreies Salz, so verwittert dieses leicht), in verschlossenen Gefässen sehr langsam, leicht aber neben Vitriolöl, wo es in einigen Tagen 16 Mol. Wasser verliert, dann stetig, aber sehr langsam mehr, so dass der Wasserverlust nach mehreren Monaten dem Verlust bei 100° fast gleich kommt. Bei 100° gehen 23 Mol. H_2O fort; bei mehrtägigem Erhitzen auf 105° nur wenig mehr. Das bei 100° getrocknete Salz ist violett und hat eine sonderbare Veränderung erlitten. An der Luft zieht es jetzt Wasser an und zerfliesst zu einem dunkelviolettrothen Theer, welcher bei Zusatz von reichlichem Wasser sich theilweise mit schön violetter Farbe

löst, während ein röthlich gelber, krystallinischer Rückstand verbleibt, welcher unter dem Mikroskop als Warzen von äusserst kleinen, flachen Nadeln erscheint. Dieser Rückstand besteht aus einem Luteokobaltsalz, denn beim Behandeln mit kalter verdünnter Salpetersäure wird er zu Luteonitrat von allen Eigenschaften dieses Salzes. Die violette Lösung enthält wohl daher ein Salz vom Radical (Co_2, $8NH_3$).

Unter reichlich und häufig erneutem Wasser giebt das krystallisirte Salz pyrophosphorsaures Natron ab und verwandelt sich allmählich (in einigen Wochen) in verfilzte, blassrothe Nadeln des normalen Roseokobaltpyrophosphats (Wasserverlust des an der Luft verwitterten, bei 100° 16,54, Glührückstand 52,64 Proc.; Rechn. 16,88 und 52,38).

Eine ähnliche, aber auch nicht erkannte Umwandlung von Purpureosalz in Roseosalz beim Erwärmen der schwach sauren Lösung ist von Carstanjen[1]) wahrgenommen worden. Er beobachtete, dass beim tropfenweisen Filtriren einer heissen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid in sehr überschüssige Quecksilberchloridlösung sich allein das von Claudet beschriebene Salz, Chloropurpureokobalt-Quecksilberchlorid, $Cl_2.(Co_2, 10NH_3).Cl_4, 6HgCl_2$[2]), bildet, und zwar so vollständig, dass die oben stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Wurden dagegen die siedend heissen Lösungen von angesäuertem Chloropurpureokobaltchlorid und Quecksilberchlorid auf einmal gemischt, so krystallisirte beim Erkalten nur ein Theil des Kobalts in Gestalt des genannten Salzes, während das Uebrige in der Lösung blieb, aus welcher Carstanjen bei freiwilligem Verdunsten zuerst ein Salz, $(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 6HgCl_2, 4H_2O$, und aus der Mutterlauge desselben ein anderes, $(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 6HgCl_2, 12H_2O$, erhielt.

Ich kann insofern die Angaben von Carstanjen ganz bestätigen, als man auf die erstgenannte Weise bei Anwendung von kaltem Quecksilberchlorid nur Chloropurpureo-

---

[1]) De connubiis ammoniaco-cobalticis, Berlin 1861, S. 10.

[2]) Dies. Journ. [2] 18, 224 f.

kobalt-Quecksilberchlorid erhält und nur eine Spur Kobalt gelöst bleibt, während man auf die zuletzt genannte Weise nur etwa die Hälfte des Kobalts als Purpureodoppelsalz erhält, die andere Hälfte bleibt in der Lösung, grösstentheils als Roseokobalt-Quecksilberchlorid, offenbar weil das Purpureosalz hier weit länger dem Einfluss des heissen Wassers ausgesetzt wurde. Aus der Mutterlauge erhielt ich Roseokobalt-Quecksilberchlorid, $(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 6HgCl_2, 4H_2O$, (gef. 54,73 Proc. Hg, Rechn. 54,57) in zolllangen Prismen; es gelang mir aber nicht, selbst beim Arbeiten mit 20 Grm. Chloropurpureochlorid die geringste Andeutung eines Salzes mit $12H_2O$ zu erhalten.[1])

Betreffend verschiedene Eigenschaften der Quecksilberdoppelsalze sind die Angaben von Carstanjen fehlerhaft. So sollte nach ihm das Purpureosalz von kalter, selbst rauchender Salzsäure gar nicht angegriffen werden und damit sogar unverändert gekocht werden können, während das Salz im Gegentheil mit grösster Leichtigkeit schon von kalter Salzsäure zersetzt wird, indem alles Quecksilberchlorid in Lösung geht, und das Chloropurpureochlorid zurückbleibt und sich durch alle Reagentien als solches nachweisen lässt. Aehnlich wird das Roseodoppelsalz von kalter conc. Salzsäure unter Abscheidung von Roseochlorid zersetzt, welch' letzteres sich ebenfalls leicht als solches nachweisen lässt.[2]) Nach Carstanjen verliert das Doppelsalz mit $4H_2O$ kein oder doch nicht alles Wasser bei 100°, während im Gegentheil bei 24stündigem Erhitzen auf 100° nicht nur alles Wasser, sondern auch etwas Quecksilberchlorid fortgeht; gleichzeitig wird das Salz in Chloropurpureosalz verwandelt, was sich nach Zersetzen von kalter, halb verdünnter Salzsäure durch alle Reagentien nachweisen liess. Man kann den Wassergehalt sogar so bestimmen:

0,780 Grm. lufttrocknes Roseokobalt-Quecksilberchlorid verloren bei 24stündigem Stehen bei 100° 0,0343 Grm. und waren (wie ein gleichzeitiger Versuch lehrte) dabei vollständig in Chloropurpureokobalt-

[1]) Auch Gibbs (Proceed. Amer. Acad. 11, 20) konnte aus Roseochlorid kein solches Salz erhalten.

[2]) Dies. Journ. [2] 18, 225.

Quecksilberchlorid übergegangen. Bei weiterem 24stündigen Erwärmen auf 100° war der Verlust noch 0,0071 und nach weiteren 24 Stunden noch 0,0069 Grm. Gleichzeitig verloren 1,4906 Grm. Chloropurpureokobalt-Quecksilberchlorid in 24 Stunden bei 100° 0,0122 Grm., d. h. 0,780 Grm. verloren 0,0069 Grm. Man kann daher annehmen, dass auch beim ersten 24stündigen Erhitzen des Roseosalzes 0,007 Grm. des Verlustes Quecksilberchlorid gewesen ist. Das Salz hat alsdann 0,0273 Grm. Wasser verloren (= 3,50 Proc.; Rechn. für $4H_2O$ = 3,28 Proc.).

Im Zusammenhange mit diesen Bemerkungen zu Carstanjen's Arbeit muss ich hinzufügen, dass es mir nicht möglich war, das von Gibbs[1]) erwähnte Chloropurpureokobalt-Quecksilberchlorid, $Cl_2.(Co_2.10NH_3)Cl_4$, $4HgCl_2$, darzustellen. Es soll nach Gibbs aus Chloropurpureochlorid und Quecksilberchlorid mit ersterem Salze im Ueberschuss oder aus gleichen Molekülen der zwei Salze entstehen. In den von Gibbs erwähnten Eigenschaften unterscheidet es sich nur insofern von dem gewöhnlichen Doppelsalze mit 6 Mol. Quecksilberchlorid, als es in schöneren Krystallen auftritt.

Aus 1 Mol. Chloropurpureochlorid und $2^1/_2$ Mol. Quecksilberchlorid, beide in Lösungen von 30° angewandt, erhielt ich prachtvoll violette, mehrere Centimeter lange Nadeln, von welchen

0,6061 Grm., in Cyankalium gelöst u. s w.[2]), 0,3985 Grm. HgS lieferten (= 56,64 Proc. Hg; Rechn. für $6HgCl_2$ = 56,42 Proc., für $4HgCl_2$ = 50,47 Proc.).

Aus 1 Mol. Chloropurpureochlorid in bei 35° gesättigter Lösung und 1 Mol. Quecksilberchlorid setzten sich beim Stehen allerdings prachtvolle Nadeln ab, den vorhergehenden ganz ähnlich, gleichzeitig aber Chloropurpureochlorid in merkbarer Menge.

Aus 1 Mol. Chloropurpureochlorid, in bei 15° gesättigter Lösung angewandt, und 1 Mol. Quecksilberchlorid schieden sich Krystalle ab, die zwar kleiner, sonst aber nicht von dem erstgenannten Salze zu unterscheiden waren. Von dem zuerst auskrystallisirten Salze lieferten

---

[1]) Proceed. Amer. Acad. **10**, 33.

[2]) Dies. Journ. [2] **18**, 225.

0,739 Grm. 0,4818 Grm. HgS (= 56,20 Proc. Hg).

Von dem zuletzt ausgeschiedenen Salze ergaben

0,6969 Grm. 0,4548 Grm. HgS (= 56,26 Proc. Hg).

Ich muss daher annehmen, dass Gibbs' Salz freies Chloropurpureochlorid enthalten habe, und dass ein Chloropurpureokobaltdoppelsalz mit 4 Mol. Quecksilberchlorid kaum existire.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, October 1880.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

4. Ueber Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Methylpropyläthylenmilchsäure;

von

Alexander Semljanitzin.

Bis jetzt sind von den tertiären Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ nur diejenigen nach der Methode von M. und A. Saytzeff dargestellt worden, welche neben dem Radicale Allyl zwei identische Kohlenwasserstoffradicale enthalten; die Reaction des Jodallyls und des Zinks ist nur in deren Verhalten zu den Ketonen mit zwei identischen Kohlenwasserstoffradicalen untersucht worden. Um daher auch das Verhalten der besagten Reaction zu den Ketonen mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffradicalen kennen zu lernen, stellte ich auf den Vorschlag und unter Leitung des Herrn Prof. A. Saytzeff eine Reihe von Versuchen mit dem Methylpropylketon an. Ausserdem interessirte mich einmal der Vergleich der Eigenschaften des Allylmethylpropylcarbinols mit denen des isomeren Allyldiäthylcarbinols, sodann das

Verhalten des Allylmethylpropylcarbinols im durchfallenden Lichte, da das Allylmethylpropylcarbinol eine analoge Structur besitzt, wie diejenigen Körper, welche nach der Ansicht Le Bel's und van't Hoff's die Polarisationsebene zu drehen vermögen.

Darstellung des Allylmethylpropylcarbinols. Das bei der Bereitung des Allylmethylpropylcarbinols verwandte Methylpropylketon wurde durch trockne Destillation eines Gemisches gleicher Moleküle von essigsaurem und buttersaurem Kalk gewonnen. Es wurden bei der Darstellung des Ketons 1135 Grm. des Gemisches, das 653 Grm. buttersauren und 482 Grm. essigsauren Kalk enthielt, verbraucht. Die Destillation wurde in einer flachen Kupferretorte ausgeführt, indem je 100 Grm. des Gemisches auf einmal in Arbeit genommen wurden. Die Gesammtmenge des unreinen Ketons betrug 380 Grm.; von diesen wurden nach der fractionirten Destillation mit dem Dephlegmator 105 Grm. reinen Ketons erhalten.

Zu dieser Menge des reinen Ketons wurden 205 Grm. Jodallyl zugefügt, und das Gemisch tropfenweise in eine durch Eiswasser kalt gehaltene und mit einem abwärts gerichteten Kühler verbundene Retorte, die Zink enthielt, eingeführt. Der Retorteninhalt wurde bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen, dann aber mit Wasser versetzt und so lange, als noch Oeltropfen übergingen, destillirt. Nach Behandlung des Destillates mit Pottasche wurde das Oel abgehoben, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Ich sammelte Portionen: 1) bis 80°, 2) von 80° bis 150° und 3) von 150° bis 170°. Der bei 80°—150° aufgefangene, unzersetztes Methylpropylketon enthaltende Theil wurde von Neuem mit Jodallyl und Zink behandelt und die daraus gewonnene, bei 150°—170° siedende Portion zu der gleichartigen, früher erhaltenen hinzugefügt, der bei 80°—150° aufgefangene Theil dagegen einer wiederholten Behandlung mit C_3H_5J und Zn unterworfen. Die vereinigten, bei 150°—170° siedenden Portionen wurden über geschmolzenem Baryt getrocknet und

der weiteren Fractionirung unterworfen. Die Ausbeute an reinem Alkohol betrug ungefähr 30 % der berechneten Menge.

Eigenschaften des Allylmethylpropylcarbinols. Das Allylmethylpropylcarbinol stellt eine ziemlich bewegliche, farblose, angenehm und entfernt nach Campher riechende Flüssigkeit dar. Ihr Verhalten im polarisirten Lichte wurde vermittelst des Wilde'schen Apparates festgestellt; bei einer 100 und 300 Mm. dicken Alkoholschicht war keine Ablenkung zu bemerken. Der Siedepunkt des Allylmethylpropylcarbinols liegt beim vollständigen Eintauchen des Thermometers in den Dampf und unter einem Atmosphärendruck von 742,8 Mm. (bei 0°) zwischen 159°—160°. Das Allylmethylpropylcarbinol ist unlöslich in Wasser und leichter, als dasselbe. Die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Ausdehnungscoëfficienten ergab Folgendes:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,004 Grm.
„ „ Carbinols bei 0°	1,70075 „
„ „ „ bei 20°	1,6725 „
Spec. Gewicht des Carbinols bei 0°	0,8486 „
„ „ „ „ bei 20°, bezogen auf Wasser bei 0°	0,8345 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,00084 „

Das Allylmethylpropylcarbinol verbindet sich sehr energisch mit Brom; beim Ueberschusse von Brom geht leicht eine Bromirung vor sich.

Die Analyse des Carbinols gab folgende Resultate:

I. 0,169 Grm. Alkohol gaben 0,464 Grm. CO_2 u. 0,191 Grm. H_2O.
II. 0,215 „ „ „ 0,595 „ „ „ 0,2385 „ „

In Procenten:

	Berechnet für $C_8H_{16}O$.		Gefunden. I.	II.
C_8	96	75,00	74,88	75,47
H_{16}	16	12,50	12,55	12,32
O	16	12,50		
	128	100,00		

Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols durch ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Zur Oxydation wurde ein Gemisch genommen, welches auf 10 Grm. Carbinol 31 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 50 Grm. H_2SO_4 und 310 Grm. H_2O enthielt. Der Alkohol wurde unter Abkühlung zugefügt, und das Ganze bei öfterem Umschütteln einige Tage stehen gelassen. Die Reaction fing sogleich nach dem Zugiessen des Alkohols unter Kohlensäureentwicklung an. Das vollständige Grünwerden der Flüssigkeit zeigte das Ende der Reaction an; zugleich war fast aller Alkohol, der anfangs als ölige Flüssigkeit auf dem Gemische schwamm, in Lösung übergegangen. Die Producte der Reaction wurden mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen, wobei in der ersten Vorlage so lange aufgefangen wurde, als noch Oeltropfen übergingen, in der zweiten dagegen bis ungefähr $^2/_3$ des Gemisches überdestillirt waren. Nach Zufügen von Pottasche zur ersten Portion trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere ölartige wurde aufgehoben, mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und an einen kühlen Ort gestellt. Nach einigen Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, mit Aether abgewaschen und mit Sodalösung zersetzt. Das sich hierbei ausscheidende Oel erwies sich durch seinen Geruch, durch die Fähigkeit, mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallinische Verbindung einzugehen, und durch seinen Siedepunkt als Methylpropylketon.

Die zweite Hälfte des Destillates lieferte nach dem Neutralisiren mit Soda und Verdampfen der Lösung nur eine sehr geringe Quantität eines Natronsalzes, weshalb dieses nicht weiter untersucht wurde.

Aus dem Rückstande von der Destillation wurde durch Aether eine syrupartige Säure ausgezogen und behufs der Reinigung im Wasser gelöst, die Lösung von den ausgeschiedenen harzigen Substanzen durch Filtriren getrennt und zuerst im Wasserbade und darauf im Exsiccator so weit als möglich eingedampft. Die Säure behielt aber auch nach solcher Behandlung ein syrupartiges Aussehen. Von den

aus derselben dargestellten Blei-, Silber-, Barium- und Zinksalzen wurde nur das letztere in Form einer krystallinischen weissen Kruste erhalten.

Die Analyse dieses bei 110° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate:

0,3465 Grm. des Salzes gaben 0,0935 Grm. ZnO, entsprechend 21,65 % Zn. Nach der Theorie müsste, wenn die Oxydation des Alkohols an der Stelle der doppelten Bindung vor sich geht und sich eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ bildet, das Zinksalz $(C_7H_{13}O_3)_2Zn$ 18,31 % Zn liefern.

Aus diesem ungünstigen Ergebnisse der Analyse musste der Schluss gezogen werden, dass die erhaltene Säure kein reines Präparat war, oder dass sie die Fähigkeit besitzt, basische Verbindungen einzugehen. Uebrigens war die Ausbeute eine so geringe, dass die ganze Menge der Säure bei der Bestimmung des Zinks verbraucht werden musste. Aus diesem Grunde wiederholte ich nicht den Versuch der Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols mit dem Chromgemisch, sondern wandte späterhin übermangansaures Kali an.

Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols mit übermangansaurem Kali.

Auf 10 Grm. Carbinol wurden 42 Grm. übermangansaures Kali und 840 Grm. Wasser genommen. Das Wasser wurde in zwei Theile getheilt, von denen der eine zum Auflösen des übermangansauren Kalis diente; die andere Hälfte des Wassers wurde dagegen mit Carbinol versetzt. Der erstere Theil der Flüssigkeit wurde darauf tropfenweise zum anderen unter fast beständigem Umrühren zugegossen. Nach der völligen Entfärbung der Flüssigkeit wurde das Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen.

In dem Destillate wies ich das Methylpropylketon durch sein Verhalten zu saurem schwefligsauren Natron und durch seinen Siedepunkt nach. Der Rückstand von der Destillation wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, nach dem Entfernen des Alkohols das Salz durch Schwefelsäure zersetzt, und die frei gewordene Säure durch Aether aufgenommen. Die aus der ätherischen Lösung gewonnene Säure wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung der flüchtigen Säuren im

Wasserbade eingedampft und darauf im Exsiccator getrocknet. Weil aber die Möglichkeit einer Beimischung von Oxalsäure nicht ausgeschlossen war, so wurde aus der Säure das Calciumsalz bereitet; es konnten aber in dem in Wasser unlöslichen Theile des Salzes nur Spuren von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Die durch Schwefelsäure aus dem löslichen Calciumsalze ausgeschiedene und mit Aether extrahirte Säure behielt sogar nach längerem Aufbewahren im Exsiccator ein syrupartiges Aussehen; es wurden aus ihr, um ihre Natur zu bestimmen, mehrere Salze dargestellt und untersucht.

Das Calciumsalz schied sich anfangs aus der Lösung als Syrup, hernach aber in Form einer ziemlich dicken krystallinischen Kruste aus. Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,414 Grm. des Salzes gaben 0,169 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$.		Gefunden.
Ca	12,12 %	12,00 %

Das Bariumsalz setzt sich aus der wässrigen Lösung ähnlich dem Calciumsalze ab. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab Folgendes:

I. 0,411 Grm. des Salzes gaben 0,223 Grm. $BaSO_4$.
II. 0,272 „ „ „ „ 0,148 „ „

Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$.		Gefunden. 1.	2.
Ba	32,08 %	31,90 %	31,98 %

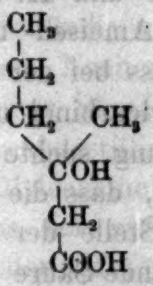
Das Silbersalz schied sich aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung in Form von sternförmig gruppirten, kurzen, prismatischen Krystallen aus. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,4135 Grm. des Salzes gaben 0,177 Grm. Ag.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3Ag$.		Gefunden.
Ag	42,69 %	42,80 %

Die oben angeführten Untersuchungen lassen also darüber keinen Zweifel aufkommen, dass die erhaltene Säure nach der Formel $C_7H_{14}O_3$ zusammengesetzt ist. Da man aber die Bildung einer Säure von solcher Zusammensetzung sich

nur dann denken kann, wenn die Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung vor sich geht, so muss man ihr die folgende Structurformel geben:



Demnach erhält die Säure die dieser Formel entsprechende Bezeichnung: β-Methylpropyläthylenmilchsäure.

---

5. Ueber den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β-Methoxylglutarsäure;

von

K. Rjabinin.

Bis jetzt wurden bekanntlich sowohl für das Diallylcarbinol, als auch für andere synthetisch mittelst Jodallyl und Zink dargestellten Alkohole die Aether mit Kohlenwasserstoffradicalen noch nicht erhalten. Von Hrn. Prof. A. Saytzeff aufgefordert und von ihm unterstützt, unternahm ich die Darstellung und Untersuchung des Methyl- und Aethyläthers des Diallylcarbinols in der Absicht, nicht nur eine Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen und so neue Beweise für die alkoholische Natur des Diallylcarbinols zu liefern, sondern um auch die folgende, auf die Oxydation desselben sich beziehende Frage zu lösen. M. und A. Saytzeff[1]) haben nämlich gezeigt, dass die Oxydation des Allyldimethylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 163.

Kohlenstoffatome, unter Bildung von β-Oxyisopropylessigsäure, stattfindet, während bei der Oxydation des Diallylcarbinols, wie dies aus den Untersuchungen von M. Saytzeff[1]), J. Kanonnikoff und A. Saytzeff[2]) hervorgeht, sich als Hauptproducte Ameisen- und Kohlensäure bilden. Daraus ist zu ersehen, dass bei der Oxydation sich Diallylcarbinol und Allyldimethylcarbinol ungleich verhalten. Die Ursache dieser Erscheinung suchte A. Saytzeff[3]) durch die Annahme zu erklären, dass die bei der Oxydation des Diallylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome entstehende Säure unbeständig sei und sogleich nach ihrer Entstehung unter Bildung von Ameisen- und Kohlensäure einer weitergehenden Oxydation unterliege.

Indem ich diese Ansicht berücksichtigte und ausserdem der Meinung war, dass bei der Oxydation der Aether des Diallylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung sich Säuren bilden müssen, welche der zersetzenden Wirkung des Oxydationsmittels einen grösseren Widerstand als die, welche bei der Oxydation des Diallylcarbinols entstehen, leisten, suchte ich jene Säuren darzustellen und zugleich auch die Structur des Diallylcarbinols, die bis jetzt nur auf seiner, der des Diäthylcarbinols analogen Bildungsweise basirt war, definitiv festzustellen.

Methyläther. Zuerst wurde das Natriumalkoholat des Diallylcarbinols und dann aus demselben durch Jodmethyl der Methyläther dargestellt. Das Diallylcarbinol wurde in einen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, gebracht und mit einer geringen Menge wasserfreien Aethers versetzt. Nachdem Natrium in kleinen Stücken in den Apparat mittelst einer kurzen, in den Pfropfen des Kolbens gesteckten Röhre gebracht war, begann die Reaction unter bedeutender Erwärmung vor sich zu gehen, weshalb der Kolben mit eiskaltem Wasser abgekühlt werden musste. — Nach Zusatz der ganzen Menge des Natriums wurde der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 145.
[2]) Das. 185, 150.
[3]) Das. 185, 182.

Kolbeninhalt 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit musste aber derselbe noch 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt werden, da die letzten Antheile des Natriums nur schwach reagirten. Danach wurde der Aether abdestillirt und zum rückständigen Alkoholat das Jodmethyl im Ueberschuss zugegossen. Nach vollendeter Reaction wurde der Kolben während einiger Stunden erwärmt und der dabei entstandene Methyläther abdestillirt. Behufs der Entfernung des unangegriffenen Diallylcarbinols wurde das Destillat mit Natrium behandelt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit erhielt ich den Methyläther durch fractionirte Destillation.

Der Methyläther stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, nicht an Diallylcarbinol erinnernden Geruche dar. Er siedet bei 135°—136° (unter 763,3 Mm. Druck bei 0°), der Quecksilberfaden befand sich ganz im Dampfe. Die Analyse des Methyläthers lieferte folgende Resultate:

1) 0,245 Grm. des Aethers gaben 0,69 Grm. CO_2 u. 0,253 Grm. H_2O.
2) 0,201 „ „ „ „ 0,5635 „ „ „ 0,204 „ „

	Berechnet für $C_7H_{11}OCH_3$.		Gefunden. 1.	2.
C_8	96	76,19	76,81	76,46
H_{14}	14	11,11	11,44	11,25
O	16	12,70	—	—
	126	100,00		

Die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Ausdehnungscoëfficienten gab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,004	Grm.
„ „ Aethers bei 0°	1,6550	„
„ „ „ bei 20°	1,6225	„
Spec. Gewicht des Aethers bei 0°	0,8258	„
„ „ „ „ bei 20°, auf Wasser bei 0° bezogen	0,8096	„
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,0010	„

Dass der Methyläther eine ungesättigte Verbindung ist, zeigt uns seine Befähigung, 4 Atome Brom zu addiren. Zur Herstellung des Bromids wurde etwa die berechnete Menge

Brom genommen. Der Methyläther wurde in einem kleinen Kolben genau abgewogen, mit Aether verdünnt und zu diesem Gemisch durch einen Hahntrichter Brom tropfenweise zugesetzt. Der Methyläther verbindet sich mit Brom sehr energisch. Um den Aether und Ueberschuss von Brom zu entfernen, wurde der Kolben unter dem Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt, und die Luft nach Verflüchtigung des grössten Theiles des Aethers ausgepumpt. Das Bromid blieb unter dem Exsiccator so lange stehen, bis es nur wenig an Gewicht verlor. Es trat dabei eine geringe Menge von BrH aus und das Bromid färbte sich nach dem Verflüchtigen des Aethers etwas bräunlich. Der Versuch zeigte, dass 1,587 Grm. Methyläther 3,992 Grm. Brom aufgenommen hatten. Wenn der Methyläther sich mit 4 Atomen Brom verbindet, so sind 4,0305 Grm. Br nöthig. Die Bestimmung des Broms in dem Bromid gab folgende Resultate:

0,554 Grm. des Bromids gaben 0,906 Grm. AgBr, entsprechend 70,87 pCt. Br; berechnet für $C_3H_{14}OBr_4$ 71,75 pCt. Ein geringes Deficit an Brom erklärt sich wahrscheinlich durch die oben erwähnte Zersetzung des Bromids.

Aethyläther. Die Darstellung desselben wurde in gleicher Weise, wie diejenige des Methyläthers ausgeführt. Nach vollendeter Reaction wurde der Aethyläther abdestillirt, mit Natrium behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen. — Aus der zwischen 140°—146° siedenden Portion wurde der reine Aethyläther nach mehrmaliger Behandlung mit Natrium und Fractioniren erhalten.

Der Aethyläther ist sowohl nach seinem Geruche, als auch nach seinem Aussehen dem oben beschriebenen ähnlich. Sein Siedepunkt liegt zwischen 143°—144° (unter 759 Mm. Druck bei 0°), der Quecksilberfaden befand sich ganz im Dampfe. Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1) 0,2 Grm. des Aethyläthers gaben 0,5705 Grm. CO_2 und 0,2085 Grm. H_2O.

2) 0,257 Grm. des Aethyläthers gaben 0,7255 Grm. CO_2 und 0,27 Grm. H_2O.

	Berechnet		Gefunden.	
	für $C_7H_{11}OC_2H_5$.		1.	2.
C_9	108	77,14	77,79	76,99
H_{16}	16	11,43	11,58	11,67
O	16	22,53	—	—
	140	100,00		

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Ausdehnungscoëfficienten gab nachstehende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0040 Grm.
„ „ Aethyläthers bei 0°	1,6470 „
„ „ „ bei 20°	1,6080 „
Spec. Gewicht des Aethyläthers bei 0°	0,8218 „
„ „ „ „ bei 20°, auf Wasser von 0° bezogen	0,8023 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,00121 „

Analog dem Methyläther reagirt der Aethyläther mit Brom energisch, indem 1 Mol. Aether 4 At. Brom addirt. 0,7335 Grm. Aethyläther hatten 1,6704 Grm. Brom aufgenommen, während die Theorie 1,6767 Grm. Brom verlangt. Die Analyse des Bromids gab folgende Resultate:

0,528 Grm. gaben 0,860 Grm. AgBr, entsprechend 69,31 pCt. Br; berechnet für $C_9H_{16}Br_4O$ 69,57 pCt. Br.

Oxydation des Methyl- und Aethyläthers des Diallylcarbinols.

Die besagte Oxydation wurde, wie oben erwähnt, in der Absicht unternommen, um die Aether an der Stelle der doppelten Bindung zu zersetzen und so die Säuren mit folgenden Structurformeln zu erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH.OCH_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

Die Oxydation der beiden Aether wurde anfangs durch ein Chromsäuregemisch bewirkt und ihre Quantitäten in der Weise berechnet, dass jeder doppelten Bindung 4 Atome Sauerstoff entsprachen. Es wurde hierbei in gleicher Weise wie bei der Oxydation des Diallylcarbinols verfahren. Die Reaction begann bald nach dem Versetzen der Aether mit dem Oxydationsgemisch vor sich zu gehen, eine auffallende

Veränderung der Farbe der Flüssigkeit fand aber dabei nicht statt, so dass zur Beendigung der Reaction die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt werden musste. Dabei entwich Kohlensäure in beträchtlicher Menge, wogegen andere Producte wie die durch Destillation gewonnenen flüchtigen und die aus dem Rückstande mit Aether extrahirten nichtflüchtigen Säuren in so geringen Mengen erhalten wurden, dass an eine genauere Bestimmung ihrer Natur nicht zu denken war.

Da aber die Oxydation der Aether mit dem Chromsäuregemisch keine genügenden Resultate gab, so wandte ich ein anderes Oxydationsmittel, und zwar das übermangansaure Kali, an. Obgleich mit dieser Substanz beide Aether oxydirt wurden, so erhielt ich doch bestimmte Resultate nur mit dem Methyläther, was sich leicht dadurch erklären lässt, dass der Methyläther, da er ein weniger complicirtes Radical als der Aethyläther enthält, der zerstörenden Wirkung des Oxydationsmittels einen grösseren Widerstand leisten wird.

Zur Oxydation wurden 16 Grm. Methyläther, 134 Grm. $KMnO_4$ und 2680 Grm. Wasser genommen. Der Methyläther wurde auf die Chamäleonlösung in dünner Schicht gegossen, und das Gemisch bis auf den nächsten Tag, wo es geschüttelt wurde, in Ruhe gelassen. An der braun gefärbten Masse liess sich die Vollendung der Reaction erkennen. Die Flüssigkeit wurde von MnO_2 abfiltrirt, concentrirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die letztere verursachte ein starkes Aufbrausen, was auf eine Kohlensäureentwicklung hinwies. Darauf wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das mit Bleicarbonat neutralisirte saure Destillat gab nicht die charakteristischen Krystalle des ameisensauren Bleies. Das Bleisalz wurde in das Silbersalz übergeführt, dieses aber in so geringer Quantität erhalten, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Die nach dem Abdestilliren rückständige Flüssigkeit wurde einige Male mit Aether extrahirt. Die Substanz, welche nach der Verflüchtigung des Aethers zurückblieb, stellte eine theils krystallinische, theils flüssige Masse dar. Dieselbe wurde in Wasser aufgelöst und mit Calciumcarbonat

neutralisirt, wobei man die Bildung eines löslichen und unlöslichen Calciumsalzes beobachten konnte. Das unlösliche Calciumsalz wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Aus dem einen Theil des Salzes wurde die freie Säure, welche sich nach ihren Eigenschaften als Oxalsäure erwies, abgeschieden. Der andere Theil wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Analyse gab nachstehende Resultate:

1) 0,781 Grm. des Salzes lieferten 0,717 Grm. SO_4Ca, entsprech. 27,01 pCt. Ca.

2) 0,6015 Grm. des Salzes lieferten 0,5555 Grm. SO_4Ca, entsprechend 27,16 pCt. Ca.

3) 0,591 Grm. des Salzes lieferten 0,545 Grm. SO_4Ca, entsprech. 27,39 pCt. Ca.

Das oxalsaure Calcium + H_2O enthält 27,39 pCt. Ca.

Das lösliche Calciumsalz der nichtflüchtigen Säure wurde mit H_2SO_4 zersetzt, mit Aether extrahirt, nach der Verjagung des Aethers in Wasser aufgelöst und unter dem Exsiccator stehen gelassen. Es stellte einen dicken Syrup dar, welcher beim langen Stehen im Exsiccator nur zum Theil krystallisirte. Behufs der Untersuchung der Natur dieser Säure wurden folgende Salze durch Carbonate dargestellt.

Das Calciumsalz scheidet sich als ein dicker, mit einer krystallinischen Kruste bedeckter Syrup aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,1525 Grm. des Salzes gaben 0,1 Grm. SO_4Ca.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_8CaO_5$.
Ca	19,29	20,00

Das Bariumsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten in kleinen kugelförmigen Aggregaten. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

1) 0,4 Grm. des Salzes gaben 0,317 Grm. SO_4Ba.

2) 0,27 „ „ „ „ 0,214 „ „

	Gefunden.		Berechnet für $C_6H_8BaO_5$.
	1.	2.	
Ba	46,59	46,60	46,13

Das Silbersalz scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen und kurzen Prismen aus. Die Analyse des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes lieferte nachstehende Resultate:

0,119 Grm. des Salzes gaben 0,0685 Grm. Silber.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_8Ag_2O_5$.
Ag	57,56	57,44

Die Untersuchung der Salze der von mir erhaltenen Säure zeigt also, dass diese durch Oxydation des Methyläthers an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome entsteht. Ich schlage vor, die Säure β-Methoxylglutarsäure zu nennen.

6. Ueber die Bildung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol;

von

B. Sorokin.

Auf Grund der Umwandlung des Allyldimethylcarbinols bei der Oxydation in Oxyvaleriansäure hat Prof. A. Saytzeff die Ansicht ausgesprochen[1]), dass bei der Oxydation ungesättigter Alkohole fetter Reihe als Hauptangriffspunkt nicht das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom, sondern die doppelt copulirten Kohlenstoffatome zu betrachten sind. Die Untersuchung anderer ungesättigter Alkohole mit dem Radicale Allyl hat aber diese Ansicht nicht unterstützt. Nach meinen Untersuchungen[2]) zerfällt das Diallylmethylcarbinol bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Essig- und Kohlensäure, wobei sich auch eine sehr geringe Menge einer nicht flüchtigen Säure (vielleicht ein Gemisch von Säuren) bildet. Dieser Umstand liess mich vermuthen, dass die durch das Zerfallen des Diallylmethylcarbinols an der Stelle der doppelt gebundenen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 182.
[2]) Das. 185, 169.

Kohlenstoffatome entstehende zweibasische Oxysäure durch den Einfluss des Chromsäuregemisches einer weiteren Oxydation unterliegt. Um die Richtigkeit dieser Annahme festzustellen, musste die Wirkung anderer oxydirender Stoffe auf den Alkohol untersucht werden. Zu diesem Zwecke wählte ich das übermangansaure Kali und erhielt unter diesen Umständen die zweibasische Oxysäure.

Das übermangansaure Kali wirkt auf das Diallylmethylcarbinol sehr energisch ein. Nach Zusatz des Carbinols zur Lösung von $KMnO_4$ beginnt sofort die Oxydation unter Temperaturerhöhung und Ausscheidung von MnO_2. Ich wandte zuerst eine 5procentige Lösung des Salzes an und nahm auf 1 Thl. Alkohol 8 Thle. $KMnO_4$, was 10 Atomen Sauerstoff und 1 Mol. Alkohol nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}O + 5O_2 = C_6H_{10}O_5 + 2H_2O + 2CO_2$$

entspricht. Zu dieser, mit eiskaltem Wasser abgekühlten Lösung wurde der Alkohol allmählich hinzugegossen und das Gemisch während 24 Stunden stehen gelassen. In der Folge fand ich, dass es besser sei, weniger von dem oxydirenden Stoffe, nämlich auf 1 Thl. Alkohol nur 5 Thle. $KMnO_4$ in 4procentiger Lösung, entsprechend 6 Atomen Sauerstoff und 1 Mol. Alkohol, zu nehmen und das Oxydationsgemisch nur nach und nach zum Carbinol zu setzen, da, trotz der weitergehenden Oxydation ein Theil desselben unangegriffen bleibt. Nach vollendeter Reaction wurde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, bis zur Krystallisation eingedampft und dann mit Schwefelsäure zersetzt, wobei Kohlensäure in grossen Mengen entwich. Bei dem Versuche, diese saure Flüssigkeit zu destilliren, erhielt ich ein Destillat, das nur schwach sauer reagirte, weshalb ich es nicht weiter untersuchte und in der Folge auch die Flüssigkeit der Destillation nicht mehr unterwarf. Beim Behandeln der sauren Flüssigkeit mit Aether erhielt ich nach dem Verdunsten desselben eine krystallinische, mit dicker Flüssigkeit gemischte Masse. Um die entstandenen Säuren auszuscheiden, führte ich sie in Bleisalze über, wobei sich ein lösliches und ein unlösliches Salz bildeten. Das erste erhält man nach Verdunsten der Lösung als einen Syrup; die aus demselben durch Einwir-

kung von Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Säure bleibt als eine dicke, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit zurück, welche nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigte. Um die auf diese Weise erhaltene Säure zu reinigen, wurde dieselbe in ihr Kalisalz übergeführt; das letztere mit Silbernitrat gefällt, und das unlösliche Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aber auch nach dieser Behandlung blieb die Säure syrupartig. Die sauren Eigenschaften derselben sind stark ausgeprägt, denn sie zersetzt z. B. die Carbonate schon in der Kälte und besonders leicht beim gelinden Erhitzen.

Was die Salze dieser Säure betrifft, so scheiden sich die von mir erhaltenen Salze des K, Ca, Ba, Zn und Pb als Syrupe aus, welche zu einer amorphen Masse erstarren; nur das Silber- und Kupfersalz sind krystallinisch. Die Analysen der Salze ergaben, dass diese Säure eine zweibasische ist und dass ihr die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt.

Das Calciumsalz wird durch Einwirkung der Säure auf kohlensauren Kalk erhalten. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt es als Syrup zurück, welcher beim Stehen über H_2SO_4 und besonders beim Erwärmen im Wasserbade zu einer amorphen, lockeren, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Das gepulverte Salz wurde mit siedendem Alkohol, worin es sich nicht löst, behandelt, bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

1) 0,2295 Grm. dieses Salzes gaben bei der Verbrennung (im Platinschiffchen) in einer Röhre mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome 0,244 Grm. CO_2, 0,0935 Grm. H_2O und 0,1195 Grm. $CaCO_3$, entspr. 0,0478 Grm. Ca und 0.05258 Grm. CO_2. Nach der Behandlung mit H_2SO_4 wurden 0,161 Grm. $CaSO_4$ oder 0,04735 Grm. Ca erhalten.

2) 0,356 Grm. des Salzes anderer Darstellung gaben 0,237 Grm. $CaSO_4$ oder 0,0697 Grm. Ca.

	Berechnet für $C_6H_8O_5Ca$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_6	72	36 %	35,24	—
H_8	8	4 „	4,53	—
O_5	80	40 „	—	—
Ca	40	20 „	20,82 [1])	20,63 [2]) 19,58

[1]) Berechnet nach der Quantität $CaCO_3$.

[2]) Berechnet nach der Quantität $CaSO_4$.

Das Silbersalz. Bei der Mischung einer Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit Wasser schwarz wird und sich grösstentheils zersetzt. Nach dem Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich das Salz in undeutlichen, am Lichte rasch schwarz werdenden Krystallen ab. Das auf diese Weise erhaltene Salz wurde über H_2SO_4 getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,1125 Grm. des Salzes gaben 0,065 Grm. Ag, entspr. 57,77% Ag. $C_6H_8O_5Ag_2$ enthält 57,44% Ag.

Das Zinksalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Zinkcarbonat dargestellt. Es ist nach seinen Eigenschaften dem Calciumsalze ganz ähnlich. Nach Verdampfen der Lösung blieb es als Syrup zurück, welcher sich beim Trocknen in eine feste, amorphe Masse verwandelte. Dieselbe wurde mit Alkohol behandelt, der darin unlösliche Theil bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,2605 Grm. des Salzes gaben bei der Verbrennung (im Platinschiffchen) in einer Röhre mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome 0,28 Grm. CO_2, 0,1055 Grm. H_2O und 0,0995 Grm. ZnO oder 0,0798 Grm. Zn.

Berechn. für $C_6H_8O_5Zn$.			Gefunden.
C_6	72	32,00%	29,33
H_8	8	3,55 „	4,45
O_5	80	35,55 „	—
Zn	65	28,88 „	30,64

Die Zahlen der Analyse weisen ohne Zweifel darauf hin, dass ein basisches Salz beigemengt war.

Das Kupfersalz wird durch Einwirkung der Säure auf Kupfercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Beim Verdunsten der Lösung desselben im Wasserbade ist ein schnelles Absetzen des Niederschlages zu bemerken, weshalb ich das Abdampfen über Schwefelsäure vorzog, wobei sich das Salz in kleinen tafelförmigen Krystallen ausscheidet. Die letzteren wurden von Mutterlauge abgesondert, über H_2SO_4 getrocknet und der Analyse unterworfen.

1) 0,3285 Grm. des Salzes verloren bei 110°—115° 0,042 Grm. Wasser.

2) 0,295 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,127 Grm. CuO.

3) 0,207 Grm. des Salzes anderer Darstellung (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,078 Grm. CuO.

	Gefunden.		
	1.	2.	3.
H_2O	12,79	—	—
Cu	—	34,33	30,04

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass ich ein basisches Salz hatte, da das neutrale Salz $C_6H_8O_5Cu$ 28,25 % Cu enthält. Die Analysen stimmen gut überein mit der Zusammensetzung des basischen Salzes $(C_6H_8O_5Cu)_2 + CuH_2O_2 + 5H_2O$, welches

H_2O	14,21 %
Cu	29,85 „

enthält. Dasselbe Salz ohne Krystallwasser enthält 34,8 % Cu.

Das Kaliumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit K_2CO_3 und Extrahiren mit Alkohol, worin es sich schwer löste, dargestellt. Nachdem der Alkohol verdunstet war, schied sich das Salz als eine feste krystallinische, mit einem dicken Syrup vermischte Masse ab. Da es mir nicht gelang, das feste Salz auszuscheiden, so unterliess ich die Untersuchung desselben.

Das Barium- und Bleisalz sind syrupartig.

Die bei der Analyse dieser Salze erhaltenen Zahlen charakterisiren deutlich diese Säure als eine zweibasische und dreiatomige von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Was ihre Constitution betrifft, so lässt sich diese aus der Bildungsweise der Säure aus dem Diallylmethylcarbinol ableiten:

$CH{=}CH_2$	CO_2H
CH_2	CH_2
$C(CH_3)OH$	$C(CH_3)OH$
CH_2	CH_2
$CH{=}CH_2$	CO_2H

Dieser Zusammensetzung nach könnte die Säure symmetrische oder β-Methyloxyglutarsäure genannt werden.

Die von mir erhaltene Säure ist nicht die erste von der Formel $C_6H_{10}O_5$, da bereits drei Säuren von derselben Zusammensetzung bekannt sind; diese unterscheiden sich aber ihren Eigenschaften nach wesentlich von der β-Methyloxyglutarsäure.

Die eine von diesen Säuren, die Adipomalsäure, wurde von Gal und Gay Lussac[1]) aus der Monobromadipinsäure erhalten. Bezeichnend für die Adipomalsäure ist der Umstand, dass ihr in Wasser unlösliches Bleisalz sich aus der Bleiacetatlösung in schuppigen Krystallen abscheidet.

Die andere Isomere — die Paradipimalsäure — wurde von Wislicenus[2]) beim Erhitzen hydracrylsaurer Salze, die sich zuerst in acryl- und diacrylsaure, und dann nach Zusatz von Wasser in paradipimalsaure Salze verwandeln, dargestellt. Dieselbe Säure erhält man auch durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure. Die Paradipimalsäure kennzeichnet sich durch ihre in Wasser unlöslichen Barium-, Kupfer- und Bleisalze.

Die dritte isomere Säure von der Formel $C_6H_{10}O_5$ wurde von Ganter[3]) durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Acetbernsteinäther erhalten. Ganterr giebt ihr deshalb die folgende Formel:

$$CH_3CH(OH)CHCO_2H$$
$$CH_2CO_2H$$

und nennt sie Aethylidenhydratbernsteinsäure. Diese Säure geht sowohl beim Stehen, als auch beim Erwärmen in krystallinische Anhydride über.

Ich wende mich jetzt zu anderen Säuren, welche sich durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf Diallylmethylcarbinol bilden. Wie ich schon erwähnt habe, wird ein Gemisch der Säuren behufs ihrer Trennung in Bleisalze übergeführt, wobei das methyloxyglutarsaure Blei in Lösung bleibt. Zersetzt man das unlösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält

[1]) Bull. soc. chim. 14, 8.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 174, 285.
[3]) Staedel's Jahresber. d. rein. Chem. Jahrg. 7, S. 204.

man ein Gemisch von krystallinischen Säuren, welche durch Ueberführung in Calciumsalze von einander getrennt werden können. Nach der Behandlung mit Essigsäure hatte das aus salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällte und in Wasser unlösliche Calciumsalz alle Eigenschaften des oxalsauren Calciums, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,302 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2765 Grm. $CaSO_4$, entspr. 26,92 % Ca. $C_2O_4Ca + H_2O$ enthält 27,39 % Ca.

Das lösliche Calciumsalz bildet nach dem Verdunsten der Lösung eine gelbliche krystallinische Kruste, die aus tafelförmigen Krystallen zu bestehen scheint. Da ich nur über eine sehr geringe Menge dieses Salzes zu verfügen hatte [1]), so unterwarf ich es ohne weitere Reinigung der Analyse.

0,3275 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,25 Grm. $CaSO_4$, entspr. 22,44 % Ca.

Diese Zahl nähert sich am meisten dem Calciumgehalte des bernsteinsauren Kalkes, der 22,98 % enthält. Im gegebenen Falle hatte ich es aber kaum mit dem bernsteinsauren Calcium zu thun gehabt, da, abgesehen von den Krystallen, die keine Aehnlichkeit mit den nadelförmigen Krystallen des bernsteinsauren Calciums haben, die aus dem Salze durch Schwefelsäure abgeschiedene und mit Aether extrahirte Säure sich von der Bernsteinsäure auch in anderer Beziehung unterscheidet. Sie krystallisirt nur schlecht, und die erhaltenen Krystalle waren mit einer syrupartigen Flüssigkeit verunreinigt. Somit hatte ich ohne Zweifel ein unreines Material vor mir.

Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Diallylmethylcarbinol geht also die Zersetzung desselben an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome von Statten, was die Bildung der β-Methyloxyglutarsäure zur Folge hat. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Carbinols mit dem Chromsäuregemisch, wobei aber der grösste Theil der Säure weiter oxydirt wird, indem sie sich an der

---

[1]) Aus 35 Grm. des zur Oxydation angewandten Carbinols habe ich gegen 0,5 Grm. dieses Salzes erhalten.

Stelle des Hydroxyls unter Bildung von Essigsäure spaltet. Die Homologen des Diallylmethylcarbinols verhalten sich dabei ganz ähnlich. Das Diallylpropylcarbinol giebt, mit dem Chromsäuregemisch behandelt, Butter- und Essigsäure, sowie zwei nicht flüchtige Säuren.[1]) Die eine von denselben stellt wahrscheinlich eine Homologe der Methyloxyglutarsäure dar. Nach Hecht's Angabe[2]) bildet sich in diesem Falle die Essigsäuse zweifelsohne durch die Oxydation der Buttersäure. Das Diallylisopropylcarbinol[3]) giebt bei der Oxydation der Hauptsache nach Essigsäure, welche durch das Zerfallen der Isobuttersäure entsteht.

Die Einwirkung der oxydirenden Stoffe auf die beschriebenen Alkohole besteht hauptsächlich darin, dass die Oxydation der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome unter Bildung der zweibasischen Säuren von der Formel

$$CO_2HCH_2CR(OH)CH_2CO_2H$$

vor sich geht, und dass dieselben sich weiter in der Weise zersetzen, dass die Gruppe CR(OH) in die entsprechende Fettsäure RCO_2H übergeht. Da sich im Diallylcarbinol statt des gesättigten Radicals R Wasserstoff befindet, so entsteht aus diesem Alkohol die Ameisensäure.

---

7. Ueber die Umwandlung der aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure und über die β-Isodipropylessigsäure;

von

Alexius Schirokoff.

Die chemische Constitution der bei der Oxydation der tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit dem Radical „Allyl" entstehenden Oxysäuren lässt sich ableiten, wenn man

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 193, 362.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1053.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 197, 70.

einerseits die Synthese der sie erzeugenden Alkohole und andererseits die Angaben über den Oxydationsprocess der ungesättigten Verbindungen mit der doppelten Bindung berücksichtigt. Auf Grund des oben Erwähnten veranlasst uns die von Hrn. M. und A. Saytzeff nachgewiesene Bildungsweise des Allyldimethylcarbinols, aus Aceton, Jodallyl und Zink die Structur desselben durch die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)\text{–}CH_2\text{–}CH\text{=}CH_2$$

auszudrücken. Bei der Oxydation dieses Alkohols, wenn nur dieselbe an der Stelle der doppelten Bindung stattfindet, müsste man die Oxyvaleriansäure von der Zusammensetzung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH_2\text{-}COOH$ erhalten und sie somit als Derivat der Isopropylessigsäure betrachten.

Zu Gunsten einer solchen Constitution der Säure spricht der Umstand, dass die von A. Semljanitzin und A. Saytzeff aus der Oxyvaleriansäure dargestellte Angelicasäure mit der von Neubauer bei der Oxydation der gewöhnlichen Valeriansäure erhaltenen sich identisch erwies, wobei die Bildung der Angelicasäure, wie dies aus W. von Miller's Untersuchungen hervorgeht, auf Kosten der Isopropylessigsäure (Isobutylameisensäure) stattfindet. Nach seinen Angaben ist die Oxyvaleriansäure aus dem Allyldimethylcarbinol mit der als intermediäres Product bei der Bildung der Angelicasäure aus der Isopropylessigsäure (Isobutylameisensäure) entstehenden identisch.

Die genetische Beziehung der Oxyvaleriansäure aus dem Allyldimethylcarbinol zu der Isopropylessigsäure ist also durch directe Umwandlung der letzteren Säure in die erste bewiesen. Es blieb noch übrig, um diese Beziehungen vollständig festzustellen, die Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure (Isobutylameisensäure) umzuwandeln.

Indem ich diese Arbeit unternahm, hoffte ich die Umwandlung durch Substitution des Hydroxyls der Oxyvaleriansäure durch Jod und dann des letzteren durch Wasserstoff auszuführen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt,

wobei es mir gelang, auch das intermediäre Product, die β-Jodisopropylessigsäure, zu isoliren.

Jodvaleriansäure. Um das Hydroxyl der Oxyvaleriansäure durch Jod zu ersetzen, wurde die concentrirte Lösung derselben in der Kälte mit Jodwasserstoffgas gesättigt. Schon zu Ende des Einleitens schied sich die Jodvaleriansäure krystallinisch ab, wobei jedoch, um die womöglich vollständige Ausscheidung der Krystalle zu erzielen, es nöthig war, Jodwasserstoff noch eine Zeit lang in die rauchende Lösung einzuleiten, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge mittelst eines nicht völlig mit Asbest verstopften Trichters gesondert. Die auf diese Weise erhaltene feste Substanz wurde zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst und darauf im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO getrocknet (Portion A).

Das zum Abpressen benutzte Fliesspapier wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, der Auszug auf dem Wasserbade concentrirt und im Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Die dabei erhaltenen Krystalle wurden auch zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst und über H_2SO_4 und CaO getrocknet (Portion B).

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Krystalle von beiden Portionen ergab folgendes Resultat:

Die Krystalle der Portion A schmolzen zwischen 79° bis 80° und erstarrten bei 59°.

Die Krystalle der Portion B schmolzen zwischen 79° bis 80° und erstarrten bei 58°.

Daraus ist es klar, dass die beiden Portionen mit einander identisch sind.

Die Bestimmung von Jod wurde nach Carius' Verfahren ausgeführt. 0,2285 Grm. Substanz gaben 0,2345 Grm. AgJ, entsprechend 55,46 % Ag. Die Säure $C_5H_9O_2J$ enthält 55,70 % Ag.

Nach der Entstehung der Jodvaleriansäure zu urtheilen, muss man ihre Constitution durch folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CJ\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

ausdrücken und demnach sie als β-Jodisopropylessigsäure bezeichnen.

Valeriansäure. Um die Jodvaleriansäure in Valeriansäure umzuwandeln, wurde Natriumamalgam benutzt. In die wässrige Lösung der krystallinischen Jodvaleriansäure wurde successive in kleinen Portionen dreiprocentiges Natriumamalgam eingebracht und, um die schwach saure Reaction zu unterhalten, verdünnte Schwefelsäure von Zeit zu Zeit zugegossen; Wasserstoff trat fast gar nicht auf. Nach vollendeter Reaction wurde die von Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und ein Theil derselben abdestillirt. Um das ganze Jod aus der mit Wasser überdestillirten Jodwasserstoffsäure ausfällen zu lassen, wurde das Destillat mit der nöthigen Menge kohlensauren Silbers behandelt, die Flüssigkeit wieder abdestillirt und das von Jod befreite Destillat mit kohlensaurem Salz neutralisirt.

Das Kalium- und das Ammoniumsalz zeigten die von E. Schmidt und R. Sachtleben beschriebenen Eigenschaften.[1]) Das Calciumsalz krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Die Bestimmung von Krystallwasser gab folgende Resultate:

0,1715 Grm. des durch Erhitzen bei 105° getrockneten Salzes verloren 0,03 Grm. H_2O.

Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$.	Gefunden.
18,24 % H_2O	17,49 % H_2O

Das für Valeriansäure charakteristische Bariumsalz schied sich beim Stehen unter dem Exsiccator in prismatischen, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten Nadeln aus. Nach E. Erlenmeyer's und C. Hell's[2]) Angaben erscheint das isovaleriansaure Barium bei sehr langsamem Verdunsten in schmalen dünnen Prismen. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,1375 Grm. des bei 100° getrockneten valeriansauren Bariums gaben 0,0945 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 95.

[2]) Das, **160**, 270.

II. 0,319 Grm. des bei 100° getrockneten valeriansauren Bariums gaben 0,2185 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_9O_2)Ba$.	Gefunden.
40,41 % Ba	I. 40,41 % Ba
	II. 40,27 „ „

Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Bariumsalzes in Wasser erhielt ich folgendes Resultat: bei 17° enthielten 100 Thle. der Lösung 44,07 Thle. valeriansaures Barium, da 0,5975 Grm. Lösung 0,181 Grm. $BaSO_4$ gaben. Nach E. Erlenmeyer und C. Hell[1]) enthielten bei 16° 100 Thle. Lösung 44 Thle. valeriansaures Barium (aus Baldrianwurzel).

Das Mangansalz war in seinen Eigenschaften mit dem von E. Schmidt und R. Sachtleben[2]) beschriebenen identisch. Beim langsamen Eindampfen im Exsiccator schied es sich in fleischroth gefärbten Blättchen aus. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0,1785 Grm. des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0535 Grm. Mn_3O_4.

II. 0,087 Grm. des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,026 Grm. Mn_3O_4.

Berechn. für $(C_5H_9O_2)_2Mn$.	Gefunden.
21,40 % Mn	I. 21,59 % Mn
	II. 21,53 „ „

Das Silbersalz krystallisirt in dendritenförmigen Aggregaten, was auch E. Erlenmeyer und C. Hell angeben.[3])

Die Analyse des Barium- und Mangansalzes der in Rede stehenden Säure hat gezeigt, dass sie die Zusammensetzung der Valeriansalze besitzt. Die Identität der krystallinischen Form des Silber-, Mangan-, Barium- und Calciumsalzes dieser Säure, sowie der Krystallwassergehalt des letzteren Salzes und die Löslichkeit des Bariumsalzes mit denen der Isopropylessigsäure (Isobutylameisensäure) führt zum Schluss, dass ich es mit der letztgenannten Säure zu thun hatte. Indem die von mir erhaltenen Resultate darauf hinweisen, dass die Oxyvaleriansäure aus dem Allyldimethylcarbinol als De-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 274.
[2]) Das. **193**, 97.
[3]) Das. **160**, 270.

rivat der Isopropylessigsäure zu betrachten ist, dienen sie auch zum Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Structurformel der Oxyvaleriansäure aus dem Allyldimethylcarbinol.

---

8. Neue Studien über die Calcium- und Bariumsalze der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure;

von

Alexander Saytzeff.

Nimmt man für die Aethylcrotonsäure die in der Formel $CH_3-CH \diagdown C.COOH$ ausgedrückte Structur an, so sollte $CH_3-CH_2 \diagup$ man erwarten, dass diese Säure, indem sie zwei Atome Wasserstoff aufnimmt, Diäthylessigsäure giebt. — Doch zeigten unlängst Allen. B. Howe und R. Fittig[1]), dass die durch Reduction der Bromhydroäthylcrotonsäure entstehende und von ihnen als Hydroäthylcrotonsäure bezeichnete Säure sich nach dem Siedepunkt und besonders nach den Eigenschaften der Calcium- und Bariumsalze von der Diäthylessigsäure, welche ich[2]) aus dem Cyanür des Diäthylcarbinols erhalten hatte, unterscheidet. Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Ursache des soeben angezeigten Widerspruches der Theorie mit dem Experimente zu erklären. Da der in den Eigenschaften der erwähnten Säuren gefundene Unterschied vielleicht nicht durch ihre wirkliche Isomerie, sondern durch irgend welche Nebenumstände bedingt sein konnte, wie 1) durch etwaige Fehler in den Beobachtungen, oder 2) durch die Ungleichheit der Bedingungen, bei welchen wir arbeiteten, oder 3) endlich dadurch, dass die genannten Salze, weil sie nicht genügend charakteristisch waren, meinerseits nicht umständlich genug untersucht wor-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 24.

[2]) Das. 193, 349.

den waren, so entschloss ich mich zu einer Prüfung meiner früheren Beobachtungen durch eine umständlichere Untersuchung der Calcium- und Bariumsalze der Diäthylessigsäure, sowie derselben Salze der Methylpropylessigsäure. Mit besonderer Vorliebe unternahm ich diese Untersuchung auch deshalb, weil ich noch im Besitz von Material war, welches von meinen früheren Untersuchungen übrig geblieben war, und folglich konnte ich meine früheren Beobachtungen an denselben Präparaten prüfen, welche ich zu meinen schon veröffentlichten Untersuchungen benutzt hatte.

Diäthylessigsaures Calcium. Bei meinen früheren Untersuchungen[1]) fand ich, dass dieses Salz, welches sich leicht in Wasser und Alkohol auflöst, wobei in beiden Fällen die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, sich beim Verdampfen sowohl der wässrigen, wie auch der alkoholischen Lösung im Exsiccator als eine durchsichtige, gummiartige Masse ausscheidet. Das aus Alkohol ausgeschiedene und im Vacuum getrocknete Salz enthält, wie die Analyse zeigt, kein Krystallwasser.

Nach A. B. Howe's und R. Fittig's[2]) Beobachtungen sind die Eigenschaften des hydroäthylcrotonsauren Calciums durchaus verschieden von jenen des diäthylessigsauren Calciums. Sie fanden nämlich, dass das hydroäthylcrotonsaure Calcium in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem; beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade erhält man, wenn die Lösung noch ziemlich verdünnt ist, dünne, glänzende Blättchen, die sich beim Abkühlen sofort wieder klar auflösen. Die durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen durchsichtigen Krystalle, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, werden im Exsiccator rasch matt und nehmen ein verwittertes Aussehen an. Endlich fanden Howe und Fittig, dass in 100 Thln. wässriger Lösung von 26,5° 16 Thle. wasserfreies Calciumsalz enthalten sind.

Die soeben beschriebenen Beobachtungen von Howe

[1]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 356.
[2]) Das. **200**, 25.

und Fittig wurden unlängst durch die Untersuchungen von Conrad[1]) grösstentheils bestätigt, welcher die Diäthylessigsäure durch Zersetzung der Diäthylmalonsäure erhielt. Ein kleiner Unterschied in den Beobachtungen der erwähnten Forscher findet sich nur in Betreff der Löslichkeit der Calciumsalze in Wasser; nämlich Conrad fand, dass 100 Thle. wässriger Lösung bei 23° 20,7 Thle. wasserfreien Salzes enthalten. Als Ergänzung zu den angeführten Beobachtungen Conrad's muss noch erwähnt werden, dass, seinen Untersuchungen gemäss, das diäthylessigsaure Calcium sich aus alkoholischer Lösung in prismatischen Zwillingskrystallen, deren Hauptaxen sich rechtwinklig schneiden, absetzt.

Ehe ich zur Beschreibung meiner neuen Untersuchungen des diäthylessigsauren Calciums schreite, muss ich zuerst gestehen, dass ich grössere Löslichkeit des Salzes in kaltem, als in heissem Wasser übersehen habe, und dies geschah daher, weil ich, als ich beim Erwärmen des Salzes in wässriger Lösung einige Zersetzung[2]) bemerkte, diese Lösung nicht durch Verdunsten im Wasserbade concentrirte. Mein früherer Schluss über die Löslichkeit des Salzes beruhte auf directem Versuche. Ich löste trocknes Salz in Wasser, wobei wahrscheinlich mehr Wasser genommen wurde, als nöthig war, damit eine Ausscheidung des Salzes beim Erwärmen zu Stande kommen konnte. Indem ich nun neuerdings unter denselben Bedingungen experimentirte, wie Howe, Fittig und Conrad, erhielt ich auch für mein Kalksalz dieselben Erscheinungen, welche die erwähnten Forscher beobachteten; beim Verdampfen der wässrigen Lösung des Salzes im Wasserbade erschien nämlich, bei gewisser Concentration der Lösung, eine dünne Kruste, welche sich beim Abkühlen wieder auflöste. Diese Eigenschaft des Kalksalzes, sich leichter im kalten, als im heissen Wasser zu lösen, kann

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 142.

[2]) Schon im Anfang der Verdampfung der wässrigen Lösung des Salzes im Wasserbade bemerkte man einen Geruch nach Capronsäure, und auf der Oberfläche der Lösung erschien ein feinkörniges Häutchen, welches wahrscheinlich Calciumcarbonat, oder vielleicht basisches Salz vorstellte.

noch besser beobachtet werden, wenn man in einer Probirröhre auf dem Wasserbade die gesättigte wässrige Lösung des Salzes erwärmt, welche durch Verdunsten der Lösung im Exsiccator, ehe sich die Kruste bildete, erhalten wurde.

Was den Unterschied in unseren Beobachtungen betreffs der Ausscheidung des Kalksalzes aus wässriger und alkoholischer Lösung anbelangt, so entstand er durch die Verschiedenheit der Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten; es ist mir nämlich bei den neuen Untersuchungen gelungen, das Kalksalz sowohl in der Gestalt, wie ich sie früher beschrieben, zu erhalten, als auch in krystallinischer. Lässt man die wässrige Lösung des Salzes in einer halbkugelförmigen gläsernen Schale im Exsiccator ruhig stehen, wie ich es früher that, so erhält man anfangs, bei starker Concentration der Lösung, eine durchsichtige Kruste, sodann erstarrt die ganze Lösung allmählich zu einer durchsichtigen, stellenweise brüchigen Masse, die dem Aussehen nach einem aus der Lösung ausgeschiedenen Gummi gleicht. Beim längeren Aufbewahren des Salzes im Exsiccator zerspringt die durchsichtige Masse mehr und mehr und wird trübe, was zweifelsohne durch die Verwitterung des Salzes veranlasst wird. Verdampft man die wässrige Lösung des Salzes, wenn auch in einer halbkugelförmigen Schale und gleichfalls im Exsiccator, lässt aber, sobald sich eine Kruste bildet, die Lösung nicht in Ruhe, sondern benetzt die Wände der Schale mit der unter der Kruste befindlichen Lösung, so zeigt das Salz unter diesen Bedingungen eine, schon für das unbewaffnete Auge bemerkbare Krystallisation: das ausgeschiedene Salz erscheint in Gestalt strahlenfaseriger Aggregate. Obgleich die mikroskopische Untersuchung dieser Krystalle, wegen mangelhafter Entwicklung derselben, auch keine ganz bestimmte Resultate gab, so konnte man dennoch mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Krystalle dem mono- oder triklinen System angehören. Die alkoholische Lösung des Kalksalzes zeigte bei den obigen analogen Bedingungen dieselben Erscheinungen.

Aber andere Erscheinungen werden bemerkt, sobald man die wässrige oder alkoholische Lösung, wenn auch bei ruhigem

Stehen der Lösungen, im Exsiccator verdampft, sie aber nicht in halbkugelförmige, sondern cylindrische, gläserne Schalen setzt. Diese Lösungen zeigten bei diesen Bedingungen eine grosse Neigung zur Krystallisation. So wurden einmal aus wässriger Lösung unter der sich im Anfang gebildeten Kruste ziemlich grosse, durchsichtige, nadelförmige Krystalle erhalten; aus alkoholischer Lösung erhält man gewöhnlich das Salz am Boden des Gefässes in Gestalt einer feinen Kruste und an den Wänden als eine ziemlich dicke, krystallinische Schicht, welche aus durchsichtigen, strahlenförmig gruppirten, nadelförmigen Krystallen gebildet war.

Oben wurde die Muthmaassung ausgesprochen, dass das von mir erhaltene Kalksalz Krystallwasser enthalte, weil aus wässriger Lösung ein durchsichtiges Salz entstand, welches dann im Exsiccator trübe wurde. Um dies zu prüfen, wurde die Bestimmung des Krystallwassers unternommen, wobei freilich die ganz durchsichtigen Krystalle benutzt wurden.

0,94 Grm. Salz verloren bei 100° 0,058 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca+H_2O$.
H_2O	6,17	6,25

Also mein Kalksalz, sowie das von Howe, Fittig und Conrad, enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Zum Schlusse der Untersuchung des Kalksalzes war es noch interessant, die Löslichkeit desselben zu bestimmen, da, wie früher erwähnt, in dieser Hinsicht sich die Beobachtungen von Howe und Fittig einerseits und die von Conrad andererseits ein wenig unterscheiden.

Die Löslichkeit wurde von mir ganz so bestimmt, wie es die erwähnten Forscher machten; die Temperatur der zur Bestimmung genommenen wässrigen Lösung war 18,5°. — 0,8925 Grm. der Lösung, die im Wasserbade verdampft und dann vollständig bei 105° getrocknet wurde, gaben 0,22 Grm. trocknes Salz, was dem Gehalt von 24,65 Thln. wasserfreien Salzes in 100 Thln. Lösung entspricht. Um die Reinheit des erhaltenen Kalksalzes zu controliren, wurden die bei der Bestimmung der Löslichkeit erhaltenen 0,22 Grm. wasserfreien Salzes mit Schwefelsäure erhitzt, wobei 0,109 Grm. SO_4Ca erhalten wurden, was 14,57 pCt. Ca entspricht: nach der Berechnung sind 14,81 pCt. Ca in dem Salz von der Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ enthalten.

Folglich stimmt die von mir gefundene Löslichkeit weder mit den von Howe und Fittig erlangten Resultaten, noch mit denjenigen von Conrad; übrigens muss bemerkt werden, dass auch die Temperaturen, bei welchen wir die Löslichkeit bestimmten, verschieden waren.

Methylpropylessigsaures Calcium. Nach seiner Ausscheidung aus der wässrigen Lösung im Exsiccator zeigt dieses Salz eine grosse Analogie mit dem diäthylessigsauren Calcium, obgleich man bei parallelen Beobachtungen bemerken konnte, dass dieses Salz grössere Neigung zu krystallisiren zeigt, auch wenn man das Verdampfen der wässrigen Lösung in einer halbkugelförmigen Schale vornimmt. Durch die erneuten Untersuchungen wurden meine früheren Beobachtungen bestätigt, dass sich das Salz in kaltem Wasser leichter löst, als in warmem, und aus alkoholischer Lösung in kurzen, glänzenden Prismen krystallisirt. Die aus wässriger Lösung erhaltenen, durchsichtigen Krystalle wurden im Exsiccator rasch matt. Die Bestimmung des Krystallwassers in den durchsichtigen Krystallen ergab dasselbe Resultat, welches für das diäthylessigsaure Calcium erhalten wurde.

0,813 Grm. Salz verloren bei 100° 0,054 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca+H_2O$.
H_2O	6,64	6,25

Die wie im vorhergehenden Falle ausgeführte Bestimmung der Löslichkeit des Salzes bei 18,5° ergab folgende Resultate:

0,685 Grm. Lösung gaben nach dem Erhitzen mit SH_2O_4 0,0825 Grm. SO_4Ca, was 0,1637 Grm. wasserfreien Salzes entspricht. Bei 18,5° sind folglich 23,89 Thle. wasserfreien Salzes in 100 Thln. wässriger Lösung enthalten.

Diäthylessigsaures Barium stellt, nach meiner früheren Beschreibung[1]), ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz dar, welches sich aus der wässrigen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 193, 355.

Lösung als krystallinische Kruste, aus Alkohol aber in Nadeln, ausscheidet, welche zuweilen zu kugelförmigen Aggregaten mit strahlförmiger Structur vereinigt waren. Die letzteren Krystalle enthalten nach dem Trocknen im Vacuum kein Krystallwasser.

Howe und Fittig[1]) beschreiben die Eigenschaften des hydroäthylcrotonsauren Bariums folgendermaassen: Dieses sich in Wasser leichter, als das Calciumsalz, auflösende Salz scheidet sich aus der wässrigen Lösung erst dann ab, wenn die letztere im Exsiccator bis zur Syrupconsistenz verdunstet ist. Zuerst bildet sich auf der Oberfläche eine Kruste, und dann schiessen allmählich unter derselben grössere durchsichtige Krystalle an. Diese sorgfältig von der Kruste, die schon ein etwas verwittertes Aussehen angenommen hatte, getrennten Krystalle enthalten nach der Analyse 2 Mol. Krystallwasser.

Conrad[2]) bestätigte bei der Untersuchung seines Bariumsalzes diese Angabe hinsichtlich des Gehaltes an 2 Mol. Krystallwasser in dem genannten Salze und seiner leichten Verwitterung, besonders im Exsiccator. Ausserdem fand er, dass das von ihm erhaltene Bariumsalz in lang gestreckten, sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Bei meinen neuen Untersuchungen des diäthylessigsauren Bariums ergaben sich folgende Resultate: War die wässrige Lösung im Exsiccator stark concentrirt, so erschien anfangs ein Syrup, welcher bei längerem Verbleiben im Exsiccator sich mit einer durchsichtigen, krystallinischen Rinde bedeckte; diese Rinde besteht aus ziemlich lang gestreckten, flitterartigen Krystallen, welche am Rande der Schale in strahlenförmigen Aggregaten gruppirt sind, in der Mitte aber sind die Krystalle unter einander geworfen. Es gelang mir nicht, bei der mikroskopischen Untersuchung zu bemerken, dass die erwähnten flitterartigen Krystalle die Form sechsseitiger Tafeln haben, wie sie Conrad beschreibt; ebenso konnte ich nicht grosse Krystalle bekommen, wie sie Howe und

[1]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 26.
[2]) Das. **204**, 142.

Fittig beobachteten, obgleich eine Probe der Lösung des Salzes sehr lange im Exsiccator ruhig stehen blieb. Die erwähnte, sich auf der Oberfläche bildende krystallinische Kruste hindert sehr das Verdunsten des Wassers aus dem Syrup, so dass diese Kruste schon zu verwittern anfing, während unter ihr sich noch eine ziemlich grosse Quantität von Syrup befand. Um daher das Verdunsten des Syrups zu beschleunigen und zugleich das Verwittern der entstehenden Krystalle zu verhindern, verfuhr ich gewöhnlich derart, dass ich in dem Maasse, als die Kruste sich bildete, selbige zerschlug und in den Syrup versenkte. Konnte in der krystallinischen Masse, bei der Untersuchung derselben mit dem Spatel, die Gegenwart von etwas klebrigem Syrup nicht bemerkt werden, so wurden die erhaltenen durchsichtigen Krystalle schnell zwischen Fliesspapier abgepresst und in dieser Gestalt zur Analyse genommen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1) 0,697 Grm. des erwähnten Salzes verloren bei 100° 0,0565 Grm. Wasser.

2) 0,6405 Grm. trocknes Salz gaben 0,404 Grm. SO_4Ba.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet für	Berechnet für
	1.	2.	$(C_6H_{11}O_2)_2Ba+2H_2O$.	$(C_6H_{11}O_2)_2Ba$.
H_2O	8,10	—	8,93	—
Ba	—	37,09	—	37,33

Aus dieser Analyse folgt also, dass auch mein auf die erwähnte Weise erhaltenes Bariumsalz, sowie das von Howe, Fittig und Conrad, 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Methylpropylessigsaures Barium. Bei der neuen Untersuchung dieses Salzes erhielt ich dieselben Resultate, wie früher. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung dieses Salzes im Exsiccator entsteht anfangs Syrup, dann bedeckt sich dieser Syrup mit einer durchsichtigen Kruste, welche doch keine sichtbar krystallinische Structur hat, wie dies bei dem vorigen Salze der Fall war, und endlich gerinnt der ganze Syrup in eine ununterbrochene, durchsichtige, gummiartige Masse, welche bei längerem Aufbewahren im Ex-

siccator, besonders wenn man sie von den Wänden der Schale abgeschabt, bald trübe wird. Als ein besonderes charakteristisches Merkmal dieses Salzes, wodurch es sich von diäthylessigsaurem Barium unterscheidet, ist die leichte Zersetzbarkeit des Salzes beim Verdunsten der wässrigen Lösung. Diese Zersetzbarkeit, welche sich in starkem Geruch der freien Säure und im Erscheinen eines auf der Oberfläche der Lösung schwimmenden feinkörnigen Niederschlages kundgiebt, wird sogar beim Verdampfen der wässrigen Lösung des Salzes im Exsiccator beobachtet. Diese Eigenschaft bestätigt folgende Analyse des Salzes, welches durch langsames Verdampfen der wässrigen Lösung desselben im Exsiccator erhalten wird.

0,4945 Grm. im Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0,325 Grm. SO_4Ba.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$.
Ba	38,64	37,37

Das trockne Pulver von methylpropylessigsaurem Barium zieht in der Luft Feuchtigkeit an und gerinnt auf der Oberfläche in feinen, doch für das Auge bemerkbaren, durchsichtigen Körnchen. Aus alkoholischer Lösung erhält man das Bariumsalz in Gestalt einer durchsichtigen, gummiartigen Masse.

Auf Grund der dargelegten Resultate, welche ich bei der neuen detaillirten Untersuchung der Calcium- und Bariumsalze der Diäthylessigsäure erhielt, spreche ich zum Schluss die Meinung aus, dass die von mir aus dem Cyanür des Diäthylcarbinols erhaltene Diäthylessigsäure mit der Hydroäthylcrotonsäure von Howe und Fittig, sowie mit der Säure von Conrad identisch ist. Berücksichtigt man die von uns beschriebenen Eigenschaften der erwähnten Salze, so bemerkt man freilich einige Widersprüche, doch können diese Verschiedenheiten bei aufmerksamer Betrachtung kaum genügen, um die Isomerie der beschriebenen Säuren anzuerkennen. So kann man z. B. die Ungleichheit der krystallinischen Formen der Salze durch die ungleiche

Reinheit der Präparate erklären, sowie durch die Ungleichheit der Bedingungen, bei welchen man sie erhielt, was, wie es sich beim Kalksalz zeigte, hier augenscheinlich keine untergeordnete Rolle spielt. Meinem Schlusse könnte man wohl noch die verschiedene, von uns erhaltene Löslichkeit der Kalksalze entgegenhalten; aber auch dieser Umstand kann bei genauer Betrachtung der Sache kaum als stichhaltiges Argument für die Isomerie der Säuren gelten, da wir die Löslichkeit bei verschiedenen Bedingungen bestimmten; dazu muss noch bemerkt werden, dass die starke Abweichung von der Löslichkeit des Präparates von Howe und Fittig, besonders im Vergleich mit meinen Beobachtungen, durch eine kleine Beimischung von Kalksalz der Aethylcrotonsäure zum Präparate der erwähnten Forscher noch erklärt werden kann. Wenigstens wird letztere Voraussetzung bis zu einem gewissen Grade bestätigt: 1) durch die Analyse der Hydroäthylcrotonsäure und des Aethers derselben, wobei Howe und Fittig weniger Wasserstoff erhielten, als der Theorie nach erforderlich ist; 2) durch die etwas höhere Siedetemperatur der Hydroäthylcrotonsäure, welche diese Forscher beobachteten, als ich und Conrad für Diäthylessigsäure gefunden; und 3) endlich durch die Untersuchungen von Markownikoff und Drobjasgin[1]), welche zeigten, dass sowohl Hydrochloräthylcrotonsäureäther, sowie selbst Aethylcrotonsäureäther bei der Reduction ein Gemisch der Diäthylessigsäure mit Aethylcrotonsäure giebt. Es ist wahr, in dem von Howe und Fittig untersuchten Präparate kann man keine so grosse Beimischung von Aethylcrotonsäure behaupten, als dies bei Markownikoff und Drobjasgin der Fall war; nichts desto weniger erwecken die durch letztere erlangten Resultate einen grossen Zweifel hinsichtlich der völligen Abwesenheit dieser Säure im Präparate von Howe und Fittig.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1175.

Ueber das Verhalten des silberhaltigen Wismuths beim Umkrystallisiren;

von

Clemens Winkler.

Aus einer kürzlich erschienenen Arbeit R. Schneider's[1]) über den Silbergehalt des käuflichen Wismuths geht hervor, dass aus flüssigem, im Erstarren begriffenem, silberhaltigem Wismuth zuerst silberarmes Metall auskrystallisirt, während der grössere Theil des vorhandenen Silbers sich im flüssig gebliebenen Theile der „Mutterlauge" ansammelt. Hiernach zeigt silberhaltiges Wismuth ein dem silberhaltigen Blei völlig gleiches Verhalten, während ich[2]), wie R. Schneider mit Recht hervorhebt, eine gegentheilige Angabe gemacht habe.

Ich beeile mich, auf Grund neuerdings angestellter Versuche zur Mittheilung zu bringen, dass meine Angabe in der That auf einem Irrthum beruht, für welchen ich die Erklärung nur in der Thatsache suchen kann, dass frühere Bemühungen, das Wismuth nach dem auf das Blei so erfolgreich angewendeten Pattinson'schen Verfahren zu entsilbern, zu keinem praktisch brauchbaren Resultate geführt haben. Die Ursache hiervon ist aber, wie ich mich jetzt überzeugt habe, wohl hauptsächlich in dem Umstande zu suchen, dass man beim Pattinsoniren des Bleies mit sehr grossen Mengen Metall arbeitet und deshalb den Krystallisationsprocess ungleich besser in der Hand hat, als dies bei der gleichen Behandlung verhältnissmässig kleiner Quantitäten Wismuth der Fall ist. Dass man, in Uebereinstimmung mit der R. Schneider'schen Wahrnehmung, Silber und Wismuth in der That bis zu gewissem Grade durch Krystallisation zu trennen vermag, und dass hierbei die ersten Krystallanschüsse sich als silberärmer, die späteren als silber-

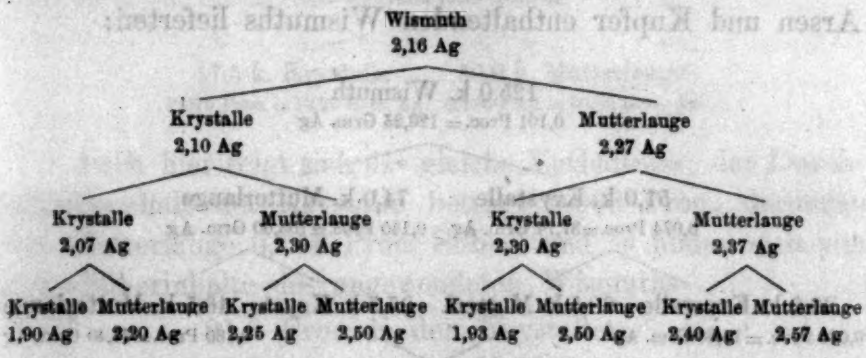
---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 75.

[2]) Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. W. Hofmann, **1**, 958.

reicher erweisen, geht aus den Ergebnissen der nachstehend mitgetheilten Versuche hervor, durch welche meine frühere Angabe Berichtigung erfahren möge.

Versuch 1. 600 Grm. Wismuth mit 2,16 Proc. Silbergehalt wurden der Krystallisation unterworfen und diese mit den erhaltenen Producten noch mehrfach fortgesetzt, nachdem jedesmal vorher Probe genommen worden war. Das Ergebniss wird am besten aus nachstehender schematischer Zusammenstellung in Procenten ersichtlich:

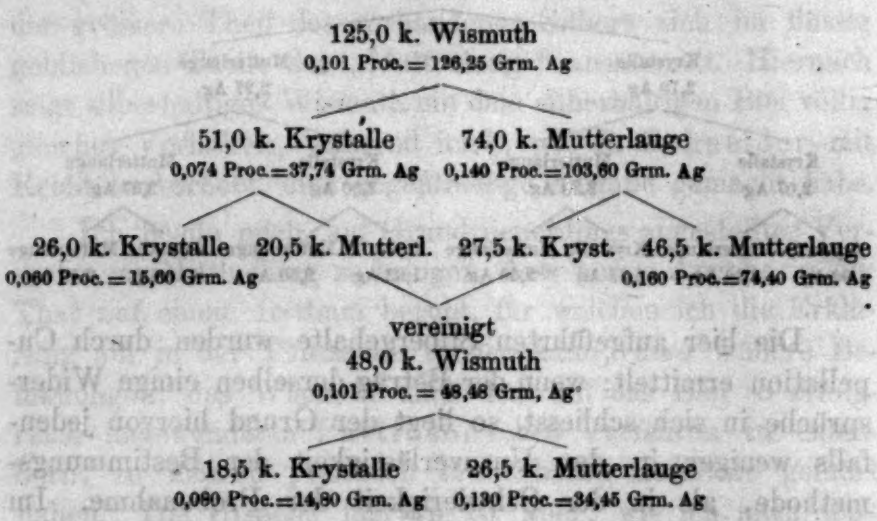


Die hier aufgeführten Silbergehalte wurden durch Cupellation ermittelt; wenn der Betrag derselben einige Widersprüche in sich schliesst, so liegt der Grund hiervon jedenfalls weniger in der Unzuverlässigkeit der Bestimmungsmethode, als in der Schwierigkeit der Probenahme. Im Allgemeinen geht das Ergebniss dahin, dass der Krystallanschuss durchweg silberärmer ausfällt, als die Mutterlauge; dass infolge dessen, wenn auch mangelhafte, Trennung beider Metalle erreicht wurde, wird aus den Silbergehalten der Endglieder ersichtlich, von denen derjenige der Krystalle 1,90 Proc., derjenige der Mutterlauge 2,57 Proc. betrug, nachdem eine siebenmalige Umkrystallisation vorausgegangen war.

Besser gestaltete sich der Ausfall beim Umkrystallisiren einer grösseren Quantität silberhaltigen Wismuths, wie solches auf mein Ersuchen mit dankenswerther Bereitwilligkeit auf dem sächsischen Blaufarbenwerke Pfannenstiel vorgenommen wurde. Für jeden Versuch dienten 125 Kilo silberhaltiges Wismuth, die man in einer eisernen, mit Stichöffnung

versehenen Schüssel einschmolz, worauf man das Metall soweit erkalten liess, dass die Krystallisation bis zur Bildung einer nur noch schwierig eindrückbaren Decke vorzuschreiten vermochte. Hierauf wurde der flüssig gebliebene Theil abgestochen und das gleiche Verfahren mit beiden Krystallisationsproducten wiederholt. Es entstand hierbei durch Gekrätzbildung ein kleiner Abgang, der unberücksichtigt gelassen werden musste.

Versuch 2. 125 Kilo eines halbraffinirten, noch wenig Arsen und Kupfer enthaltenden Wismuths lieferten:

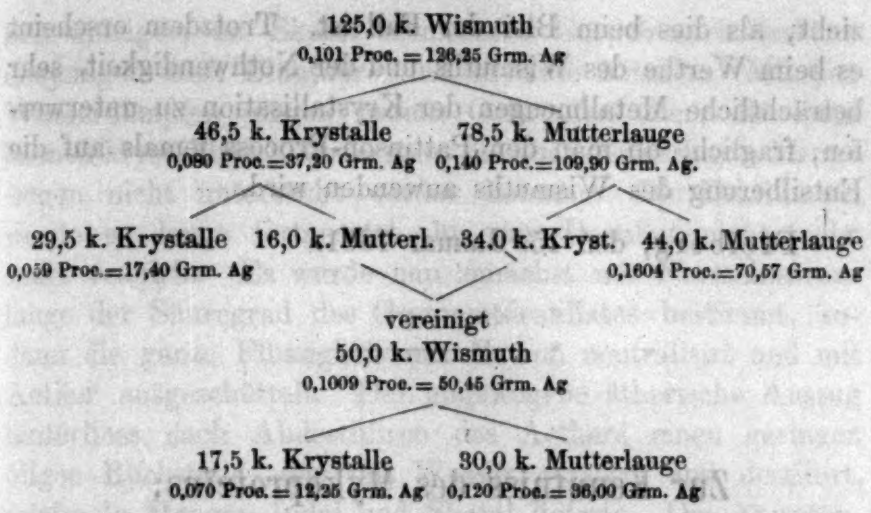


Der Silbergehalt der ausgebrachten Krystalle stellt sich im Durchschnitt auf 0,068 Proc., derjenige der Mutterlauge auf 0,131 Proc., und es sind, wenn man die erhalten Mengen beider in Rücksicht zieht und die obwaltenden Gehaltsdifferenzen ausser Betracht lässt, vom Silbergehalte des angewendeten Wismuths

21,8 Proc. in die Krystalle
78,2 „ „ „ Mutterlauge

übergegangen.

Versuch 3. 125 Kilo bestraffinirtes Handelswismuth in gleicher Weise behandelt, gaben:



Auch hier zeigt sich das gleiche Verhältniss; der Durchschnittsgehalt der Krystalle beträgt 0,063 Proc., derjenige der Mutterlauge 0,144 Proc. Silber, und es finden sich von dem Silberinhalte des angewendeten Wismuths

21,8 Proc. in den Krystallen,
78,2 „ „ der Mutterlauge

wieder.

Bei diesen in grösserem Maassstabe durchgeführten Versuchen trifft man ebenfalls mehrfach auf Gehaltsabweichungen, die theils dem als Untersuchungsmethode benutzten Cupellirverfahren, theils der Probenahme Schuld gegeben werden müssen, obwohl letztere mit grosser Sorgfalt stattgefunden hat, indem man dabei derart verfuhr, dass man die gesammte Metallmasse in Fluss brachte, sie gehörig umrührte und hierauf eine Schöpfprobe nahm, die zum Zain gegossen und darauf gepulvert wurde. Im Uebrigen können diese Abweichungen übersehen werden, denn sie ändern am Ergebniss wenig. Dieses Ergebniss stellt aber zweifellos fest, dass die R. Schneider'schen Wahrnehmungen die richtigen sind und die früher von mir ausgesprochene Meinung somit hinfällig wird. Sie haben aber ausserdem eine praktische Bedeutung, indem sie darthun, dass silberhaltiges Wismuth, der bisherigen Annahme entgegen, sich auf dem Wege des Pattinsonirens entsilbern lassen muss, und dass diese Entsilberung sich verhältnissmässig leicht, ja möglicherweise leichter voll-

zieht, als dies beim Blei der Fall ist. Trotzdem erscheint es beim Werthe des Wismuths und der Nothwendigkeit, sehr beträchtliche Metallmengen der Krystallisation zu unterwerfen, fraglich, ob man den Pattinson-Process jemals auf die Entsilberung des Wismuths anwenden wird.

Freiberg, den 15. Januar 1881.

Zur Kenntniss des Mykoproteïns;

von

F. Schaffer.

In einer früheren Publication über die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien wurde von Prof. Nencki und mir das Mykoproteïn als ein eigenthümliches Acidalbumin beschrieben, welches aus der Hefe und namentlich aus den Bacterien leicht in grösseren Mengen dargestellt werden kann. Es war nun von Interesse, die Spaltungsproducte dieser, den Fermentorganismen eigenthümlichen Substanz kennen zu lernen.

9 Grm. trocknes Mykoproteïn aus Fäulnissbacterien, entsprechend 8,7 Grm. aschefreier Substanz, wurden mit dem fünffachen Gewichte Aetzkali in einer Silberschale unter stetem Umrühren erhitzt. Die Schmelze wurde dunkelbraun, schäumte stark und entwickelte viel Ammoniak und Amylamin. Nachdem das Schäumen und die Ammoniakentwicklung nachgelassen und die Schmelze eine hellere, gelbliche Nüance annahm, wurde das Erhitzen unterbrochen. Die erkaltete Masse, in Wasser gelöst, wurde in eine mit Kühlrohr verbundene tubulirte Retorte filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure, die man langsam durch einen am Tubulus angebrachten Scheidetrichter zufliessen liess, übersättigt und destillirt. Das saure Destillat hatte neben einem eigenthüm-

lich widrigen, an Skatol erinnernden Geruch auch deutlich denjenigen nach Blausäure und höheren Nitrilen. Mit den Wasserdämpfen gingen braune Oeltropfen über, die beim Stehen krystallinisch erstarrten, die aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Es wurde nun zunächst mit Normalnatronlauge der Säuregrad des Gesammtdestillates bestimmt, sodann die ganze Flüssigkeit mit Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgewogene ätherische Auszug hinterliess nach Abdestilliren des Aethers einen geringen öligen Rückstand, der mit Wasser versetzt und destillirt, minimale Mengen Indol und Skatol lieferte. Die Anwesenheit dieser Substanzen wurde, abgesehen von dem charakteristischen Geruch, noch durch die Reactionen mit rauchender Salpetersäure und Pikrinsäure constatirt. Der Retortenrückstand, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab jetzt ein Destillat, aus welchem durch Bromwasser das Phenol als Tribromphenol ausgeschieden wurde. Die Menge des erhaltenen Tribromphenols betrug 0,0454 Grm., entsprechend 0,0129 Grm. Phenol oder 0,15 % von dem Gewichte des angewandten Mykoproteïns.

Das ursprüngliche, mit Aether ausgeschüttelte Destillat, welches die flüchtigen Fettsäuren als Natronsalze enthielt, wurde auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, filtrirt, mit verdünnter SO_4H_2 übersättigt und wiederum destillirt. Da die Menge der übergegangenen Fettsäuren für ihre Trennung zu gering war, so wurde das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Eine Silberbestimmung des getrockneten Niederschlages ergab 50,29 % Ag. Valeriansaures Silber, welchem Salze diese Zahl am nächsten steht, verlangt 51,6 % Ag. Wollte man den Säuregrad des Gesammtdestillates auf Valeriansäure beziehen, so würde dies 38 % von dem Gewichte des angewandten Mykoproteïns entsprechen.

Der von der Destillation der Kalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure hinterbliebene Retortenrückstand wurde

mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und eingedampft. Nach wiederholter Filtration des ausgeschiedenen schwefelsauren Kaliums wurde schliesslich ein Syrup erhalten, aus welchem in kurzer Zeit Leucin auskrystallisirte. Die Mutterlauge davon zeigte, noch mehr eingeengt, ausser den Leucinkugeln noch eine zweite, in concentrischen Blättchen krystallisirende Substanz, die jedoch aus den syrupösen Laugen nicht zu isoliren war.

Hierdurch ist das Mykoproteïn, als zu der Gruppe der echten Eiweissstoffe gehörig, charakterisirt. Namentlich ist der Nachweis des Phenols, welches durch weitere Zersetzung des Tyrosins durch schmelzendes Kali entsteht, hierfür beweisend. Unter den Acidalbuminen, denen es noch am nächsten verwandt ist, ist es vielleicht in den Lösungen neutraler Salze das schwerlöslichste. — Nach meinen Bestimmungen trübt sich eine 1proc. wässrige Mykoproteïnlösung schon bei einem Gehalte von 1% Kochsalz und bei dem Gehalte von 2% NaCl ist die Ausscheidung dieser Eiweissmaterie eine fast vollständige.

Spätere Untersuchungen müssen ferner die Frage entscheiden, ob das Mykoproteïn als solches in der Hefe und den Spaltpilzen enthalten ist, oder, was wahrscheinlicher, ähnlich wie das Syntonin, aus dem Myosin erst durch die Einwirkung der Säure auf einen in diesen Organismen enthaltenen genuinen Eiweisskörper entstanden ist.

Prof. Nencki's Laboratorium in Bern.

Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie;

von

H. Kolbe.

I.

Seit der Entdeckung des Sauerstoffs von Priestley und Scheele (1774) und seit der Erklärung des Verbrennungsprocesses durch Lavoisier in dem nämlichen Jahrzehnt, welchen Leistungen bald nachher die bekannten, Bahn brechenden Arbeiten von Berzelius, Dalton und Gay-Lussac folgten, ist später kein Jahrzehnt für die Entwickelung der Chemie so fruchtbringend gewesen, wie das vierte dieses Jahrhunderts. — Kurz nachdem Wöhler (1828) durch seine Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs den Glauben an die Nothwendigkeit der sog. Lebenskraft für Erzeugung organischer Verbindungen beseitigt hatte, legten Liebig und Wöhler (1832) mit ihrer Untersuchung der Benzoylverbindungen das Fundament zur heutigen wissenschaftlichen organischen Chemie; im Jahre 1839 stellte Dumas die Chloressigsäure dar. Derselbe hat durch diese höchst wichtige Entdeckung, zwar nicht unmittelbar, aber dadurch, dass er sie benutzte, um die Radikaltheorie zu beseitigen und eine neue Theorie, seine Typentheorie, an deren Stelle zu setzen, insbesondere durch die Discussionen, welche diese Bestrebung zur Folge hatte, mittelbar zur Läuterung unserer Vorstellungen von der Natur der organischen Radikale und zur allmählichen Ausbildung unserer heutigen Ansichten von der Constitution der chemischen Verbindungen wesentlich beigetragen.[1])

[1]) Die Lectüre der classischen Arbeiten von Berzelius, Gay-Lussac, Graham, Liebig, Wöhler, Bunsen bereiten dem Leser einen Hochgenuss nicht nur durch den reichen Inhalt, sondern auch durch die Bescheidenheit und Anspruchslosigkeit, womit die genannten Gelehrten der chemischen Welt von ihren grossen Entdeckungen Kunde geben. Im unerquicklichen Gegensatze dazu steht die Weise, wie Dumas seine Entdeckung der Chloressigsäure und seine vorschnell

Es gewährte Dumas Befriedigung, in der Bildungsweise, den Eigenschaften und dem Verhalten der Trichloressigsäure Thatsachen gewonnen zu haben, welche mit den damaligen Vorstellungen von der Natur der organischen Radikale nicht vereinbar waren, und sie zu benutzen, mit ihr eine Hypothese, wie er hoffte, zu beseitigen, an welcher er keinen Antheil hatte.

Bezeichnend für die solide Methode der umsichtigen Forschung von Liebig und Wöhler, gegenüber dem leichtfertigen Vorgehen von Dumas, sind die Erfolge. Die Benzoyltheorie[1]), welche Berzelius als anbrechenden Morgen für die

---

daraus gezogenen, einseitigen, falschen Schlussfolgerungen, mit Pathos und mit einem Schwall inhaltloser Phrasen der Welt verkündete.

Jenen grossen Gelehrten war und ist die Wissenschaft die Göttin, welcher sie dienten; Dumas machte sie zum Postament für sich. Mit ihm hebt das Streber- und Gründerthum in der Chemie an, welches bis in die heutige Zeit üppig fortwuchert.

[1]) Die Untersuchungen von Wöhler und Liebig über das Radikal der Benzoësäure (L. A. 3, 249) ist ein unübertroffenes Muster für Solche, welche lernen wollen, wie man chemische Fragen zu behandeln, und wie man die Ergebnisse der Untersuchung in ein anspruchsloses, gefällig-einfaches Gewand zu kleiden hat. Ich pflege meinen Schülern, wenn sie anfangen, selbstständig zu denken und zu experimentiren, eben jene Abhandlung, so wie die von Bunsen über die Kakodylverbindungen, als Vorbilder in jeglicher Hinsicht, zur häufigen Lectüre zu empfehlen.

Auch Dumas' Abhandlungen über das Substitutionsgesetz und die Typentheorie mit der Lehre von den chemischen und mechanischen Typen (L. A. 32, 101; 33, 179; 33, 259) empfehle ich meinen vorgeschrittenen Schülern zum Studium, damit sie lernen, auf welche Abwege der Chemiker kommt, wenn er nicht die Wissenschaft, sondern sich selbst in den Vordergrund stellt, wenn er den Faden der historischen Entwicklung, welcher in dem Labyrinth von Thatsachen langsam, aber sicher zum glücklichen Ausgange leitet, fahren lässt, und, im Sprunge über das Gegebene hinwegsetzend, eitele eigene Wege gehen will, die dann in die Irre führen (wie wir in der Neuzeit wieder an Kekulé's Benzolring sehen), und wenn er, was Dumas vortrefflich verstanden hat, den Mangel an Schärfe der Auffassung mit Phrasen verdeckt. — Dumas' Abhandlungen über das Substitutionsgesetz und die Typentheorie, mit Ausnahme des Abschnittes, worin er die Chloressigsäure selbst beschreibt, sind ungeniessbar, nicht zu lesen.

organische Chemie begrüsste, hat, in einzelnen Punkten modificirt und erweitert, noch heute volle Geltung. — Dumas' Substitutionstheorie, so wie er sie auf Grund einiger weniger, wennschon sehr bedeutsamer Beobachtungen errichtete und formulirte, hat sich schnell unhaltbar erwiesen, und dem Gründer nicht den Gruss der Morgenröthe, aber den bekannten Brief von „Schwindler" (L. A. 33, 308) eingetragen.

Die Entdeckung der Chloressigsäure, in Dumas' Hand ein zerstörendes Ferment, wurde in der Hand anderer Chemiker das Samenkorn, woraus sich eine üppige Vegetation entwickelte, und von dem aus speciell die Radikaltheorie neue Befruchtung erhielt.

Es ist bekannt, dass Berzelius zur Zeit, als Dumas die Chloressigsäure entdeckte, an der Meinung festhielt, das Benzoyl, Acetyl und ähnliche organische Radikale seien unveränderliche Atomgruppen, in denen Substitutionen eines Elementes durch ein anderes überhaupt nicht, am wenigsten aber Substitutionen des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor geschehen können. Mit der bewunderungswürdigen Elasticität seines schöpferischen Geistes fand er sofort eine Erklärung für die Umwandlung der Essigsäure in Trichloressigsäure in der Annahme, dass letztere (L. A. 31, S. 113; 1839), eine von der Essigsäure verschiedene Zusammensetzungsweise habe, dass sie Oxalsäure, $C_2O_3 . HO$, und diese mit dem Chlorkohlenstoff, C_2Cl_3, in gepaarter Verbindung enthalte.[1])

Als bald darauf Melsens die wichtige Entdeckung machte, dass die Trichloressigsäure durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure zurückverwandelt wird (L. A. 42, 111), sprach Berzelius auch die Essigsäure als gepaarte Oxalsäure, als

[1]) Die Oxalsäure galt damals als einbasische Säure; die Atomgewichte für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und manche Metalle wurden halb so hoch angenommen wie gegenwärtig, und die Säurehydrate wie ihre Salze wurden als Verbindungen von wasserfreien Säuren mit Wasser resp. mit Metalloxyden angesehen.

Methyloxalsäure: $C_2H_3C_2O_3.HO$ an. Er erachtete die Paarlinge: C_2Cl_3 und C_2H_3 für Körper anderer Art als die Radikale, und nahm an, dass diese Körper als Bestandtheile der Verbindungen, in welchen sie als Paarlinge fungiren, auf den Gesammtcharakter derselben einen untergeordneten Einfluss haben; er hielt deshalb die Substituirbarkeit des Wasserstoffs im Paarlinge Methyl durch Chlor für weniger bedenklich, als im Radikale Methyl.

Jedermann, wohl auch Berzelius selbst, hatte das Gefühl, dass diese Vorstellung schwache Seiten habe, aber man hatte, wie es scheint, zugleich eine Ahnung davon, dass sie zur Läuterung unserer Ansichten von der chemischen Constitution jener Verbindungen führen würde, — wie nachher geschehen ist. Man begnügte sich vor der Hand mit dem Unvollkommenen in der Hoffnung, Vollkommneres daraus erwachsen zu sehen.

Der Zufall fügte es, dass ich kurze Zeit darauf in der Trichlormethylunterschwefelsäure und der Methylunterschwefelsäure Verbindungen entdeckte (L. A. 54, 145; 1845), welche in ihrer Zusammensetzung mit jener Trichloressigsäure und Methylessigsäure auffallende Aehnlichkeiten darbieten.

Berzelius schenkte diesen und den intermediären gepaarten Unterschwefelsäuren ein mir sehr erfreuliches Interesse, welches er öffentlich in seinem Jahresberichte 26, 410 und 411, und mir privatim in einem Briefe aussprach, welchen ich für wichtig genug erachte, um ihn hier wortgetreu wiederzugeben.

Auf Veranlassung Bunsen's, dessen Assistent in den Jahren 1842—1845 zu sein ich das Glück hatte, und in dessen Laboratorium ich jene Arbeit ausführte, theilte ich im Frühjahr 1844 Berzelius die Ergebnisse derselben brieflich mit, worauf ich unter dem 30. August folgende Antwort erhielt:

Stockholm, d. 30. Aug. 1844.

Euer Wohlgeboren!

Für die mir mitgetheilten chemischen Entdeckungen statte ich Ihnen meinen verbindlichsten Dank ab. Ich

war auf dieser Auseinandersetzung um so mehr begierig, da ich, durch Ihre Güte, im vorigen Sommer schon, mit Dr. Berlin, Proben der neuen Verbindungen bekommen hatte, für welche ich Ihnen herzlich danke.

Ich hoffe, dass Euer Wohlgeboren mir erlauben, den Inhalt Ihres Briefes der Akademie der Wissenschaften in der nächsten Sitzung mitzutheilen, wo es dann in dem Berichte der Verhandlungen der Sitzung gedruckt wird. Wäre mein Jahresbericht nicht schon gedruckt, so hätte ich ihn darin angeführt. Nun mag dieses zu dem Nächsten verschoben werden.

Mag Euer Wohlgeboren auf dieser Weise fortfahren, unsere schöne Wissenschaft zu bereichern; sie wird gegen jeden wahren Bearbeiter immer dankbar.

Genehmigen Sie den Ausdruck meiner besonderen Hochachtung.

Euer Wohlgeboren
ergebenster
Jac. Berzelius.

Sr. Wohlgeboren
dem Hrn. Doctor H. Kolbe
in
Marburg.

Dieser Brief ist mir während der seitdem verflossenen 36 Jahre immer ein Talisman gewesen gegen jede Versuchung, schwindelhaften Hypothesen, wie die von der eingebildeten Erkenntniss der räumlichen Lagerung und von der Bewegung der Atome im Molekül, so wie die vom Benzolring mit ihren Auswüchsen, mein Ohr zu leihen.

Unsere Wissenschaft hat sich mir dafür, wie Berzelius im Schlusssatz des Briefes voraussagt, dankbar erwiesen, und mich in die Constitution ihrer Verbindungen Einblicke thun lassen, welche denen, deren Wissensdrang darin Befriedigung fand, die chemischen Verbindungen bloss zu classificiren, so wie denen, welche mit der sogenannten Structurchemie die alte Naturphilosophie wieder heraufbeschworen haben, versagt geblieben sind. — Die Chemie ist mir auch

darin dankbar gewesen, dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen, und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen (mit wenigen Ausnahmen) von den Chemikern meist stillschweigend acceptirt, nicht selten zu annectiren versucht worden sind.

Die Vorstellung, dass die Essigsäure mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, hat, wie bereits bemerkt, Niemanden, auch Berzelius nicht, recht befriedigt. Es war insbesondere die Beziehung der Essigsäure zum Aethylalkohol, und die Frage, wie man den Alkohol und das Aldehyd aufzufassen habe, wenn die Essigsäure als Methyloxalsäure gelten solle, worauf jene Hypothese eine befriedigende Antwort schuldig blieb.

Dieses Gefühl der Unsicherheit erregte bei Berzelius Missstimmung, welche ihn ungerecht werden liess gegen Andere, die seinen Ansichten entgegentraten, insbesondere gegen Liebig, dem es schmerzlich war, Berzelius' unbillige Angriffe kräftig zurückweisen zu müssen.[1]) — Mit weniger Pietät, vielmehr mit frivolem abfälligem Urtheil trat damals Gerhardt Berzelius entgegen, und Kekulé liess sich später sogar zu spöttischen Bemerkungen über diesen Mann hinreissen.

Auch mich haben beide Herren mit Spott bedacht, was mich indess wenig kümmerte. — Um der Vorstellung von Paarung einen symbolischen Ausdruck zu geben, hatte ich nach Vorschlag von Otto das Zeichen ⌒ gebraucht, und die Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel: $C_2H_3⌒C_2O_3.HO$ ausgedrückt. Gerhardt höhnte diese Aeusserlichkeit, und nannte jene Auffassung: „Kolbe's Schnallentheorie" (Comptes rendus des travaux de chimie von Laurent und Gerhardt; 1851, S. 67).

Hätte Gerhardt an Stelle solch wohlfeilen Scherzes die Frage in experimentelle Untersuchung genommen, ob Methyl wirklich Bestandtheil der Essigsäure sei, so würde

[1]) Man lese den Aufsatz von Liebig in dessen Annalen, Bd. 50, 295 ff.: Berzelius und die Probabilitätstheorien.

ihm wahrscheinlich die Erndte zugefallen sein, welche mehrjährige ernste Untersuchung eben jener Frage und damit verwandter Probleme mir eingetragen hat.

Statt dessen verfiel er auf den thörichten Gedanken, aus der Chemie eine descriptive, classificirende Disciplin zu machen. War es ja allerdings viel leichter, aus einer beliebigen Substanz durch bekannte Reactionsmittel ein paar neue Verbindungen darzustellen, diese dem passend erscheinenden Typus zuzutheilen, und sich mit solcher Leistung zu begnügen, als der chemischen Constitution dieser Verbindungen, in Berzelius' Sinne, nachzuspüren, d. h. zu erforschen, welche ihre näheren Bestandtheile sind, und welche Functionen dieselben haben.

Man hat sich einzureden gesucht, Gerhardt's Typentheorie habe der Wissenschaft Früchte getragen, und als Beweis dafür angegeben, sie habe zu Williamson's[1]) Entdeckung der Zusammensetzung der einfachen nnd gemischten Aether, sodann zu Gerhardt's Entdeckung der Säureanhydride und Säurechloride geführt. Wer die chemische Litteratur damaliger Zeit sorgfältig studirt, überzeugt sich leicht, dass die genannten beiden Körperclassen nicht Kinder, sondern Erzeuger der Typentheorie gewesen sind.

Nach Veröffentlichung meiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen (1845, L. A. 54, 145 ff.) nahm ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Frankland, mit welchem zusammen ich im Jahre 1846 Assistent

---

[1]) Ich hatte eine Zeitlang die Bedeutung von Williamson's Untersuchungen über die Aetherbildung, welche in L. A. 77, 37 ff. und 81, 73 veröffentlicht sind, und seine Argumentation nicht richtig gewürdigt, und auch Williamson war in seiner Replik (L. A. 91, 201 ff.) auf meine Einwendungen (L. A. 90, 46) gegen die Richtigkeit seiner Schlussfolgerungen, bezüglich meiner Ansichten mehrfach im Irrthum befangen. Unser Streit endete, als wir erkannten, dass auf beiden Seiten Recht und Unrecht war; er hinterliess auf keiner Seite persönliche Gereiztheit, was Williamson dadurch documentirte, dass er, als ich später mit ihm in London zusammentraf, mich in gewohnter Liebenswürdigkeit mit Artigkeit auszeichnete.

von Lyon Playfair[1]) in London, im Laboratorium des Museum of Economic Geology, war, die Frage in experimentelle Bearbeitung, ob und welche Thatsachen die Annahme unterstützen, dass Methyl als solches in der Essigsäure wirklich vorhanden sei, und dass die fetten Säuren überhaupt Alkoholradikale enthalten.

Das erste Ergebniss war die Auffindung der Thatsache, dass das in der Valeriansäure supponirte Butyl (damals Valyl genannt) durch Elektrolyse des valeriansauren Kalis am + Pol neben Kohlensäure frei wird (1847, L. A. 64, 339 ff.), das zweite die Darstellung von Methyl bei gleicher Behandlung des essigsauren Kalis (1849, L. A. 69, 257 ff.).

Dass umgekehrt Essigsäure aus einer Methylverbindung, und dass ebenso Propionsäure aus einer Aethylverbindung erzeugt werden kann, bewiesen die 1847 in Gemeinschaft mit Frankland ausgeführten Versuche über Umwandlung von Cyanmethyl und Cyanäthyl in Essigsäure und Propionsäure. Wir haben das Ergebniss dieser Arbeit Anfang 1847 der Chemical Society in London mitgetheilt, in deren Memoirs and Proceedings (Bd. 3, S. 386) sie hernach publicirt ist. Die ausführliche Mittheilung steht in L. A. 65, 288 ff.; 1848. — Eben diese Arbeit hat der grosse Dumas für bedeutend genug gehalten, um zu versuchen, sich derselben zu bemächtigen und sie für sein geistiges Eigenthum auszugeben (vergl. dieses Journal 1877, 16, 30, Note).

In dieser Abhandlung ist von uns zum ersten Male die Vorstellung ausgesprochen und zu begründen versucht, dass die fetten Säuren, wie auch die Benzoësäure, Alkoholradikale enthalten, da wo die Ameisensäure ein Atom Wasserstoff führt. Wir betrachteten diese Verbindungen noch zu Anfang des Jahres 1848 als gepaarte Oxalsäuren, so die Essigsäure als Methyloxalsäure, die Benzoësäure als Phenyl-

[1]) Ich bin Playfair, welcher an dieser Arbeit selbst lebhaftes Interesse nahm, besonders noch dadurch zu lebhaftem Danke verpflichtet, dass er mich für die als Assistent mir obliegenden Arbeiten in beschränktestem Maasse in Anspruch nahm, und mir neben freier Zeit auch die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, um unsere Untersuchungen zu fördern.

oxalsäure: $C_{12}H_5.C_2O_3.HO$. Aber schon in dem nämlichen Jahre habe ich diese Vorstellung, weil in ihren Consequenzen nicht haltbar, mit der Hypothese vertauscht, dass die fetten Säuren die Oxydhydrate gepaarter Radikale seien, welche den Kohlenstoff (der Oxalsäure: C_2) mit je einem Alkoholradikal gepaart enthalten.[1])

Ich gab dieser Auffassung durch folgende Formeln symbolischen Ausdruck:

Ameisensäure:	$H\frown C_2, O_3.HO$
Essigsäure:	$(C_2H_3)\frown C_2, O_3.HO$
Benzoësäure:	$(C_{12}H_5)\frown C_2, O_3.HO$
Trichloressigsäure:	$(C_2Cl_3)\frown C_2, O_3.HO$
Aldehyd:	$(C_2H_3)\frown C_2\ O.HO$
Chloroform:	$H\frown C_2, Cl_3$
Methylunterschwefelsäure:	$(C_2H_3)\frown S_2, O_5.HO$
Benzidunterschwefelsäure:	$(C_{12}H_5)\frown S_2, O_5.HO$

Ich gebe von dieser Entwickelung unserer Ansichten deshalb so ausführlichen Bericht, weil versucht worden ist, mir und Frankland das Eigenthumsrecht auch hiervon abzueignen.

Im Jahre 1858, also gerade zehn Jahre, nachdem ich die fetten Säuren als die Oxydhydrate des mit Alkoholradikalen gepaarten Kohlenstoffdoppelatoms: C_2 angesprochen, und als Homologe der Ameisensäure in diesem Sinne dargestellt hatte, d. h. als Verbindungen, welche da Alkoholradikale enthalten, wo letztere das Formylwasserstoffatom besitzt, — und vier Jahre später, als ich mich dahin erklärt hatte, dass in der Essigsäure neben dem entfernteren gepaarten Radikale: $(C_2H_3)\frown C_2$, ein sauerstoffhaltiges näheres Radikal: $C_2H_3\frown C_2O_2$ als selbstständige Atomgruppe vorhanden sei (L. A. 90, 56; 1854), — und, nachdem ich die fetten

[1]) Vergl. die von mir verfassten Artikel: „Formeln“ und „Gepaarte Verbindungen“, welche in den 1848 erschienenen Lieferungen des dritten Bandes vom Handwörterbuch der Chemie stehen. — Ausführlicher habe ich obige Idee zwei Jahre später in meiner Abhandlung „über die chemische Constitution und Natur der organischen Radikale (1850, L. A. 75, 211 ff.) dargelegt.

Säuren bereits als Derivate der Kohlensäure, als Carbonsäuren, diagnosticirt hatte (L. A. **101**, 257 ff.; **1857**; die betreffende Abhandlung datirt vom December 1856), verkündete Wurtz (Ann. de Chim. et de Phys. [3] **51**, 358; **1857**, und L. A. **105**, 297) als Neuigkeit Folgendes:

„In der That lässt sich die Capronsäure als Ameisen„säure betrachten, in welcher Wasserstoff im Radikal „durch Amyl vertreten ist",

und fügte in der Note die Bemerkung hinzu:

„Bekanntlich betrachtete Kolbe die Säuren: $C_nH_nO_4$ „als gepaarte Verbindungen von Oxalsäure mit Alkohol„radikalen." — (Damals schon seit 10 Jahren nicht mehr! H. K.) — „Ich halte es für rationeller, dieselben von „der Ameisensäure abzuleiten, wie ich schon vor längerer „Zeit (1850) darlegte.

Ich habe es damals Liebig auf dessen Wunsch überlassen, meine Ansprüche gegenüber dem Wurtz'schen Annectirungsversuch zu wahren. Liebig hat dieses Versprechen ein paar Jahre später bei geeigneter Gelegenheit mit folgenden, an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lassenden Worten gethan (L. A. **121**, 163, Note; **1862**):

„In Beziehung auf Kolbe's Ansichten über die Con„stitution der fetten Säuren scheint einige Verwirrung „zu bestehen. Wurtz sagt z. B. in seiner Abhandlung „über die Capronsäure (diese Annalen **105**, 297): „„Be„„kanntlich betrachtet Kolbe die Säuren $C_nH_nO_4$ als „„gepaarte Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkohol„„radikalen. Ich halte es für rationeller, dieselben von „„der Ameisensäure abzuleiten, wie ich schon vor län„„gerer Zeit darlegte (Ann. chim. phys. [3] **30**, 502; „„1850).""

„Die Ansicht, auf welche Wurtz sich hier bezieht, „hatte Kolbe allerdings im Jahre 1845 von Berzelius „adoptirt, aber vier Jahre darauf wieder aufgegeben.

„Die Grundlagen von Kolbe's Vorstellungen über „die Constitution der gedachten Verbindungen sind zu-

„nächst seine mit Frankland gemeinschaftlich ausge-
„führten Untersuchungen (diese Annalen 65, 288; 1848),
„so wie seine Abhandlung über die chemische Consti-
„tution und Natur der organischen Radikale (diese An-
„nalen 75, 211; 1850). Das unmittelbare Ergebniss dieser
„Untersuchungen ist, dass die fetten Säuren da Alkohol-
„radikale enthalten, wo die Ameisensäure Wasserstoff
„besitzt. In beiden Abhandlungen findet man diese Säuren
„in Reihen geordnet, mit dem Anfangsglied „Ameisen-
„säure" an der Spitze.

„Wenn ein Chemiker diese Betrachtungsweise einfach
„adoptirt, mit Verzicht auf die Hypothese, welche als
„Brücke dazu geführt hat, so liegt wohl darin keine neue
„Idee, die zu etwas Anderem oder Besserem führen
„könnte.

„Während die sog. Typentheorie, deren grosse Nütz-
„lichkeit ich nicht entfernt verkenne, die Frage über die
„Bildung und die Entstehung der organischen Verbindungen
„unberührt lässt, stellt Kolbe diese allen anderen voran;
„seine Arbeiten — ich will hier nur noch seiner Zer-
„setzung der Valeriansäure durch den elektrischen Strom
„und seiner letzten, die Umwandlung der Kohlensäure
„in Ameisensäure erwähnen — stehen alle in einem har-
„monischen Zusammenhang[1]), und sind durch Theorieen
„getragen, welche mehr Licht über den Ursprung der
„stickstofffreien organischen Verbindungen verbreiten, als
„wie irgend eine andere, die wir in der organischen Che-
„mie besitzen. J. v. L."

Eine der ersten Früchte, welche mir die Erkenntniss eintrug, dass Methyl wirklich Bestandtheil der Essigsäure ist, war der Aufschluss, den ich daraus über die Constitution

[1]) Kekulé war anderer Meinung. In seiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Salicylsäure und der Benzoësäure" (L. A. 117, 145 ff.; 1861) höhnt er S. 164 die „theoretischen Ansichten Kolbe's, die sich bis jetzt von einer Abhandlung zur anderen stets geändert haben".

der Kakodylverbindungen gewann. Schon im Jahre 1848 konnte ich auf Grund derselben das Kakodyl als Dimethylarsen, d. h. als gepaartes Arsenradikal ansprechen, welches zwei Atome Methyl als Paarlinge von Arsen enthält. Ein Jahr später (1849) habe ich im Handwörterbuche der Chemie (Bd. 4, S. 218—245) sämmtliche, damals bekannte Kakodylverbindungen als Dimethylarsenverbindungen beschrieben.

Meine Hypothese von der Constitution des Kakodyls fand noch in demselben Jahre kräftige, thatsächliche Unterstützung und die Beistimmung Frankland's, durch seine Entdeckung des Zinkäthyls (L. A. 71, 171 ff. 1849), des ersten Beispiels von künstlich dargestellten Organometallen ähnlicher Constitution, wie die des Kakodyls, bald darauf (1852) durch seine Entdeckung der organischen Zinn- und Quecksilberverbindungen (L. A. 85, 329), ferner durch die letzterer voraufgehende Untersuchung von Löwig und Schweitzer über das Stibäthyl und die organischen Antimonradikale (1850, L. A. 75, 315), der sich die Arbeiten von Landolt über Stibmethyl und Stibmethyliumverbindungen (1851 und 1852; L. A. 78, 91 und 84, 44) und über Arsenäthyle (1853; L. A. 89, 301 und 92, 365) unmittelbar anreihten.

Frankland, Löwig und Schweizer und hernach Landolt erndteten von dem Baume, welcher als erste Blüthe die Erkenntniss der Constitution des Kakodyls getrieben hatte, so viele herrliche Früchte, dass man von der Leiter aus, welche sie angelegt hatten, hernach nur die Hand auszustrecken brauchte, um die wenigen übrig gebliebenen überreif sich in den Schooss fallen zu lassen.

Dieser unschweren Aufgabe unterzog sich mehrere Jahre später (1858) mit Erfolg Baeyer (L. A. 105, 265 ff. und 107, 257 ff.) in Kekulé's Laboratorium. Bezeichnend für die schon in den damaligen Anfängen des letzteren, darin Platz greifende Sitte und chemischen Anstand ist, dass Baeyer in seinen zwei Abhandlungen (Bunsen ausgenommen) die, auf deren Schultern er in Bearbeitung jenes Ge-

genstandes hauptsächlich stand, und welche ihm den Boden ganz und gar geebnet hatten, nämlich Frankland, Löwig, Landolt, auch mich, entweder gar nicht nennt, oder nur nebenbei anführt, statt dessen Wurtz und Hofmann, denen er das Verdienst vindicirt, durch ihre Entdeckung der Darstellung der Ammoniakbasen das erste Licht über die Zusammensetzung der Kakodylverbindungen verbreitet und den ersten Anstoss zur Entdeckung entsprechender anderer Verbindungen gegeben zu haben, sodann gar Dumas, in den Vordergrund stellt.

Niemand schätzt die hohe Bedeutung der herrlichen Arbeiten von Wurtz und der von Hofmann über die organischen Stickstoffbasen höher als ich, und ich zähle besonders Hofmann's spätere Entdeckung und Charakterisirung der Di- und Triamine, welche eben jetzt auch über die Constitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen überhaupt, unerwartetes Licht verbreitet, zu den bedeutendsten Leistungen dieses Chemikers, aber an der Begründung meiner Ansichten über die Constitution der Kakodylverbindungen, welche noch dazu aus einer Zeit datirt, die vor Hofmann's Entdeckung der Synthese des Aethylamins etc. (L. A. 1850; 74, 117 ff.) liegt, haben sie keinen unmittelbaren Antheil. Nach dieser Entdeckung haben die auf den beiden Feldern gewonnenen Erfahrungen einander gegenseitig gefördert.

Was gar Dumas mit dem Kakodyl zu thun haben soll, ist ganz unverständlich. Baeyer sagt (L. A. 105, 274): „Es waren offenbar ähnliche genetische Reihen (l. c. S. 272 und 273), deren Idee Dumas vorschwebte, als er die organischen Verbindungen in mechanische Typen zusammenfasste, und es ist nur der zu weiten und unbestimmten Ausdehnung dieser Idee zuzuschreiben, wenn seine geistvolle“ (! H. K.) „Anschauung bisher nicht fruchtbarer gewesen ist.“

Dumas' Verdienst um die Förderung unserer Ansichten von der Zusammensetzungsweise des Kakodyls bestand nach Baeyer's Auslassung also darin, dass ihm etwas „unbestimmt vorschwebte!“ und das heisst Baeyer eine geistvolle Anschauung!

Mit dem Eintritt in die zweite Hälfte dieses Jahrhunderts begannen die Ansichten der Chemiker über die Aufgaben unserer Wissenschaft noch weiter auseinander zu gehen, als zuvor. Gerhardt, reich an Phantasie, aber nicht beanlagt zu nüchterner Auffassung und zu solider Vervollkommnung bestehender Anschauungen, vielleicht auch in dem Wahne befangen, der Gründer einer neuen chemischen Aera zu werden, warf die Radikaltheorie leichten Sinnes über Bord und wagte den Versuch, die Chemie zu einer descriptiven Disciplin zu machen. Er erachtete es als die Aufgabe des Chemikers, die Gesammtzahl der chemischen Verbindungen zu classificiren, sie in drei oder vier Hauptfächer (Typen) unterzubringen. Wie willkürlich hier zu Werke gegangen wurde, erhellt daraus, dass dem Ammoniaktypus — von den drei Typen der einzige natürliche, welcher sich mit Hofmann's Arbeiten über die organischen Ammoniake von selbst in die Chemie eingeführt hat, und zu dem wir heute noch die vom Ammoniak derivirenden organischen Basen, die wirklichen Substitutionsproducte des Ammoniaks, rechnen — viele Verbindungen zugezählt wurden, welche gar nicht einmal Stickstoff enthielten.

Diese Typentheorie, der sich 1857 (L. A. 104, 129 ff.) Kekulé in die Arme warf, hat, auch nachdem sie von diesem mit dem fadenscheinigen Zeuge der gemischten Typen aufgeputzt war, die Wissenschaft nicht ein Haar breit gefördert, im Gegentheil denen, welche sie handhabten, den chemischen Blick noch mehr verdunkelt.

Dass dennoch diese Typentheorie, welche gar keine Theorie war, nicht einmal Anspruch darauf machen konnte, Hypothese zu sein, so viele Anhänger fand, hat seinen Grund hauptsächlich darin, dass sie ihre Jünger der Mühe des Denkens überhob, dass es genügte, sich einen kleinen Schatz chemischer Kenntnisse zu erwerben, und die Handhabung der Schablonen, welche Typen hiessen, zu lernen, um als Chemiker zu gelten.

Es wurde durch Experimentiren, was ja so leicht ist, eine noch nicht dargestellte Verbindung bereitet, dieselbe analysirt und mit ein paar Reagentien in Wechselwirkung

gesetzt, hierauf ihrem Typus zugewiesen, und dann wurde, wo nun das eigentliche wissenschaftliche Examen derselben hätte anfangen sollen, die Arbeit für abgeschlossen erklärt. — Statt vieler hier ein Beispiel:

R. Hoffmann und Kekulé entdeckten in den Jahren 1857 und 1858 die Umwandlung der Monochloressigsäure in Glycolsäure (L. A. 102, 12 und 105, 286). Kekulé wusste mit diesem Producte nichts zu machen; er erklärte es für eine Verbindung mit dem zweiwerthigen Radikale: $C_4H_2O_2$ und theilte es mit der Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ dem Typus: $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ zu.

Kurz darauf (1858) führten Wurtz seine Versuche über die Milchsäure (L. A. 107, 194) zu der Schlussfolgerung, es existire darin das zweiatomige Lactyl: $C_6H_4O_2$, und es sei die Constitution der Milchsäure durch die Formel: $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ ausgedrückt.

Das nannte man chemische Constitution!

Als Wurtz im Laufe dieser Untersuchung mit der beliebten Reaction, welche Fünffach-Chlorphosphor auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen ausübt, aus milchsaurem Kalk und Fünffach-Chlorphosphor eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2, Cl_2$ erhielt, wurde dieselbe unbesehen für Chlorlactyl erklärt — zu einer eingehenden Untersuchung dieses interessanten Körpers gab ja die Typentheorie keine Veranlassung und keine Methoden —, sodann der aus diesem Chlorlactyl mit Alkohol gewonnene Aether Chlormilchsäureäther, und die aus diesem erhaltene Säure Chlormilchsäure genannt. Beide wurden dann noch typirt, und zwar in den Typus H_2O_2 eingestellt, der angebliche Chlormilchsäureäther so: $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$, und die sog. Chlormilchsäure: $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ formulirt.

In dem Maasse hatte die Gewöhnung an die mechanische Handhabung der Typentheorie, selbst bei einem Manne wie Wurtz, den Sinn für die exact chemische Forschung umnachtet, dass er hiermit die Sache für erledigt ansah. — Die Schlussfolgerung, welche Wurtz aus seinen Versuchen zog, lautet so (L. A. 107, 196):

„Die Bildungsweise dieser Chlorverbindung (des Chlorlactyls) und die Art, wie dieselbe auf Wasser einwirkt, werfen meiner Ansicht nach ein klares Licht auf die Constitution der Milchsäure selbst. Diese Säure ist zweibasisch, denn sie leitet sich von einer zweiatomigen Chlorverbindung ab." (Das ist Phrase, aber kein Argument! H. K.) „Sie enthält das zweiatomige Radikal: $C_6H_4O_2$, welches in dieser Chlorverbindung enthalten ist. Sie enthält 2 Aeq. Wasserstoff ausserhalb dieses Radikals, welche fähig sind, durch 2 Aeq. Metall vertreten zu werden. Dies ergiebt sich deutlich, wenn man die Einwirkung des Chlorlactyls auf Wasser betrachtet, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt[1]):

$$C_6H_4O_2, Cl_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + H_2Cl_2."$$

Es war mir möglich, von meinem Standpunkte aus sofort, ohne selbst einen Versuch anzustellen, die Ergebnisse jener Arbeiten von Kekulé und Wurtz nicht nur richtig zu deuten, sondern, wie ich damals hinzufügte (L. A. 109, 260;

[1]) Diese Gleichung, überhaupt die Angabe, welche Wurtz S. 195 seiner Abhandlung macht, dass jenes Chlorlactyl, mit Wasser in Berührung, Milchsäure regenerire, und dass er so aus Chlorlactyl erhebliche Mengen von milchsaurem Kalk dargestellt habe, ist falsch; aus Chlorlactyl entsteht bei Berührung mit Wasser nicht Milchsäure, sondern Chlorpropionsäure. — Wurtz hat diesen seltsamen Irrthum nie aufgeklärt. Der Irrthum ist um so unbegreiflicher, als Wurtz ein Jahr zuvor (L. A. 102, 93; 1857) von dem von ihm entdeckten Chloracetylchlorid, dem Chlorid der Monochloressigsäure, mittheilt, dass dasselbe sich mit Wasser rasch und unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und Monochloressigsäure zersetzt. Wurtz hat offenbar die Beziehungen seines Chlorlactyls zum Monochloracetylchlorid nicht erkannt; die Typentheorie gab dazu keinen Anhalt.

1859), sie für meine Auffassung von der Constitution der Milchsäure als Prüfstein zu benutzen.

Im Jahre 1850 (L. A. 76, 47, auch S. 27 und 65) sprach ich die Meinung aus, dass die durch Reduction aus Nitrobenzoësäure hervorgehende, damals Benzaminsäure genannte Säure als Benzoësäure aufzufassen sei, in deren Radikal Amid die Stelle von einem Atom Wasserstoff einnimmt. Wenige Jahre später (1853 und 1854) unterzog mein ältester Schüler, Dr. Gerland, in Marburg auf meinen Wunsch die Frage einer Untersuchung, ob diese sog. Benzaminsäure mit der Anthranilsäure isomer oder identisch sei. Derselbe entdeckte bei dieser Gelegenheit die Oxybenzoësäure, und benutzte die salpetrige Säure als Mittel, die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure zu verwandeln (L. A. 86, 143 ff. und 91, 185 ff.).

Gerland bestätigte meine Vermuthung, dass die Amidobenzoësäure nicht zu den Aminsäuren gehöre, sondern dass sie die Zusammensetzung habe, welche sich in dem Worte: „Amidobenzoësäure" ausspricht. Ich habe diesen Namen und diese Auffassung seitdem immer beibehalten[1]) (vergl. Handwörterbuch der Chemie 1852, Supplementband, Artikel Benzoësäure, S. 497).

Jene Beobachtungen Gerland's und die bald darauf gewonnene Erkenntniss, dass die Oxyverbindungen Hydroxyl (anfangs hiess ich es Wasserstoffsuperoxyd) an Stelle von Wasserstoff im Radikal der primären Verbindungen enthalten, machte mir den Zusammenhang und die chemische Constitution der Glycolsäure, wie der Milchsäure, nebst den von

[1]) Voit, welcher später in Limpricht's Laboratorium jene Säure auf's Neue untersuchte (L. A. 99, 100, 1856), machte noch einmal die Entdeckung, dass der Name Benzaminsäure unpassend sei, und proponirte dafür auf's Neue den Namen Amidobenzoësäure, ohne Notiz davon zu nehmen, dass ich denselben schon 6 Jahre früher eingeführt und seitdem stets gebraucht habe.

Wurtz aus letzterer erhaltenen Derivaten sofort klar und durchsichtig.

Schon im Jahre 1857, vor dem Bekanntwerden von Wurtz' Untersuchung der Milchsäure, und gleich nach Veröffentlichung der Arbeit von Kekulé über die Glycolsäure behandelte ich in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. I, S. 672) die Glycolsäure als Oxyessigsäure und das Glycocoll als Amidoessigsäure. Dass beide direct aus Monochlor- und Monobromessigsäure hervorgehen, wie einerseits R. Hoffmann und Kekulé, ohne ihre Natur zu erkennen, andererseits Perkin und Duppa gefunden hatten, und dass die Monochloressigsäure, wie sie aus der Essigsäure entsteht, so auch in diese zurückverwandelt werden kann, liessen mich keinen Augenblick darüber in Zweifel, dass die Milchsäure und das Alanin zur Propionsäure in gleicher Beziehung stehen, wie die Oxyessigsäure und Amidoessigsäure zur Essigsäure, und so konnte ich auf Grund der wenigen Beobachtungen, welche Wurtz mit seinem Chlorlactyl machte, erkennen und aussprechen, dass dieses nichts anderes sei, als Chlorpropionsäurechlorid, dass sein Chlormilchsäureäther in Wirklichkeit Chlorpropionsäureäther, dass seine Chlormilchsäure Chlorpropionsäure, dass die Milchsäure Oxypropionsäure sei und dass Wurtz's Chlorlactyl, das dem Monochloressigsäurechlorid correspondirende Chlorpropionsäurechlorid, in Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig Milchsäure liefern werde, wie das Chloressigsäurechlorid resp. die Monochloressigsäure bei gleicher Behandlung Oxyessigsäure lieferte.

Als darauf Ulrich durch seine, auf meine Veranlassung ausgeführte Untersuchung (L. A. 109, 268; 1859) alle jene Vermuthungen bestätigte, konnte ich mit Bestimmtheit erklären, dass die Milchsäure nicht, wie Wurtz aus seiner mechanischen Handhabung chemischer Fragen auf Grund der Typentheorie folgerte, eine zweibasische, sondern dass sie eine einbasische Säure ist.

Wurtz hat die Richtigkeit meiner Argumentation oder wenigstens dieser Schlussfolgerung schliesslich zugestanden,

aber, um wenigstens den Schein von Recht zu retten, zu der Phrase gegriffen, die Milchsäure sei eine zweiatomige (!) einbasische Säure.

Ich bin gefragt worden, wie es mir möglich geworden sei, ohne eigene Versuche, blos durch Calculation, jene Arbeiten von Kekulé und Wurtz richtig zu interpretiren, später dem Herrn Wurtz zu erklären, was sein Aldol (Oxyisobuttersäure-Aldehyd) eigentlich sei, ferner die Existenz von secundären und tertiären Alkoholen vorauszusagen, und Friedel, als er bald darauf den ersten secundären Alkohol darstellte, aber nicht als solchen erkannte, zu sagen, was er in Händen hatte, neuerdings das Benzol zu entfesseln, von seinem Ringe und seinen Ketten zu befreien, und als ein, Hofmann's Triaminen correspondirendes Trimethan zu diagnosticiren, auch Herrn Emil Fischer zu erklären, was seine Hydrazine sind, u. s. f.

Die Antwort ist einfach; ich verdanke das in erster Linie Berzelius und dem S. 308 abgedruckten Briefe, der mir, wie schon S. 309 bemerkt, bis auf den heutigen Tag ein Talisman geblieben ist, und mich vor allen Ausschreitungen auf dem Gebiete unserer Wissenschaft bewahrt hat, sodann den grossen Vorbildern, Liebig, Wöhler und Bunsen, welche, wie Berzelius es nennt, wahre Bearbeiter der Chemie gewesen sind, speciell Bunsen, von dem ich, während ich sein Assistent war, besonders was methodische Behandlung chemischer Dinge betrifft, unendlich viel gelernt habe.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien;

von

J. M. van Bemmelen.

In der nachfolgenden Untersuchung wünsche ich zu zeigen, dass die Erscheinungen, bei denen in scheinbar ganz willkürlichen Verhältnissen unlösliche Verbindungen zwischen allerlei Substanzen beobachtet werden, und die man durch Bezeichnungen, wie: adhäriren, absorbiren, zurückhalten, ankleben, auf sich niederschlagen u. s. w., ausserhalb des Gebietes chemischer Erscheinungen stellt, mit Unrecht eine solche Art der Erklärung verdienen. In Folge einer Reihe von Versuchen über die Wirkung von amorphen Oxydhydraten auf Lösungen von Salzen, Säuren und Alkalien glaube ich, erstens: dass die meisten dieser Erscheinungen im Allgemeinen zu den Bildungsvorgängen loser oder schwacher chemischer Verbindungen gerechnet werden können, welche sich im Zustande der Dissociation befinden; — zweitens: dass denselben ebenfalls chemische Gesetze zu Grunde liegen. Anregung zu diesen Arbeiten gaben mir die Reslutate einer früheren Untersuchung über das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure[1]), gegenüber Lösungen von Alkalisalzen, oder von Alkalien.

Aus Lösungen von Salzen mit schwächeren Säuren, wie Carbonaten, Phosphaten, Boraten, fand auch dann noch Absorption statt, wenn kein Austausch zwischen der Basis des Salzes und einer Basis in der absorbirenden Substanz mehr möglich war.[2]) Diese Absorption liess sich daraus erklären,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2228; ausführlich in: Landw. Versuchsstationen **21**, 135—161 u. **23**, 265.

[2]) 1. In dem Falle, dass die Erde mit starker Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen war, und 2. in dem Falle, dass nur hydratische Kieselsäure zu dem Absorptionsversuch diente.

dass die genannten Salze in wässriger Lösung mehr oder weniger dissociirt sind, und dass deren freie Basis durch die Kieselsäure gebunden wird. Bei Lösungen von Alkalisalzen mit starken Säuren (Chlorüre, Nitrate, Sulfate) blieb die Absorption in diesem Falle aus. Späterhin bemerkte ich jedoch, dass die Absorptionserscheinung nur dann ausblieb, wenn die Kieselsäure (oder die mit Salzsäure ausgezogene Erde) durch Trocknen bei 100° von ihrem Hydratwasser befreit war. Wurde dagegen Kieselsäurehydrat angewandt, so absorbirte dies selbst aus einer wässrigen Lösung von Chlorkalium oder von Salzsäure kleine Mengen des Salzes oder der Säure:

20 Grm. Kieselsäure und 200 Ccm. Lösung enthaltend 40 Mol. KCl; absorbirt wurden: 1,7 Mol. KCl.

20 Grm. Kieselsäure, 200 Ccm. Lösung enthaltend 38 Mol. HCl; absorbirt wurden: 1,4 Mol. HCl.

(Bei diesem, wie bei allen folgenden Versuchen ist die Gewichtseinheit = 1 Mgrm. gestellt. Also 1 Mol. KCl = 74,6 Mgrm. u. s. w.)

Im Hinblick darauf, dass die bei 100° getrocknete Kieselsäure die Zusammensetzung hatte: $5(SiO_2).H_2O$ und dass 1 Mol. davon ungefähr $5 \times 4 = 20$ Mol. H_2O wieder aufnimmt, sobald sie in feuchter Luft verweilt oder in Wasser gebracht wird — wie ich in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt habe — schien es erst unerklärlich, warum sie keine Absorption den Lösungen von KCl oder HCl gegenüber zeigte. Bei fortgesetzter Untersuchung wurde ich zu der Annahme genöthigt, dass die Kieselsäure wirklich eine bestimmte Menge Säure, Basis, Salz aus wässriger Lösung aufnimmt, welche Menge abhängig ist von der Menge angewandter Kieselsäure und von der Concentration der Auflösungen, unter Berücksichtigung der Temperatur.

Wenn die Annahme richtig ist, dass wir es hier mit schwachen chemischen, in Dissociation befindlichen Verbindungen zu thun haben, dann müssen auch:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. (1880) **13**, 1467.

1. die Endresultate (der finale Zustand bei jedem Versuch) verschieden sein, je nachdem das Verhältniss zwischen Kieselsäure und den aufgelösten Stoffen geändert wird, und je nachdem die Concentration bei den Versuchen eine verschiedene war;
2. andere amorphe Oxydhydrate, wie die von Zinn, Mangan, Aluminium, Eisen, Titan u. s. w. ähnliche Erscheinungen zeigen;
3. die Absorptionserscheinungen stärker bei dem einen Oxydhydrat, als bei dem anderen, oder bei der einen Modification, als bei der anderen desselben Hydrates, beobachtet werden;
4. Uebergangsformen beobachtet werden zu mehr gewöhnlichen chemischen Verbindungserscheinungen;
5. die absorbirten Säuren, Basen, Salze durch andere Säuren, Basen, Salze substituirt werden können.

Die Versuche haben dies alles bestätigt.

I. Kieselsäure.

Bei der ersten Versuchssubstanz, der Kieselsäure, die in Arbeit genommen wurde, ergab sich eine Bindung oder Absorption von H_2SO_4, HCl, HNO_3, K_2SO_4, KCl, KNO_3 aus wässriger Lösung in einer Menge, die — innerhalb bestimmter Grenzen von Concentration bei der gewöhnlichen Temperatur — annähernd proportional ist der Concentration der Lösung und der Menge Hydratwasser des Siliciumdioxyds.

Die angewandte Kieselsäure war ein trocknes staubiges Pulver und enthielt ungefähr 4 Mol. Hydratwasser. Sie wurde mit den verschiedenen Lösungen unter fortwährendem Schütteln 24 Stunden in gut schliessenden Flaschen digerirt. Dann wurde das Filtrat analysirt (gegen Verdampfung geschützt).

Versuchsreihe I.

10 Grm. Kieselsäure — 100 Ccm. der Lösungen.

a) Stärke der Lösung = 20 Aeq. Salz oder Säure[1]) in 100 Ccm.

	K_2SO_4	KNO_3	KCl	H_2SO_4	HNO_3	HCl
Absorbirt	1,0 Aeq.	0,9 Aeq.	0,85 Aeq.	1,1 Aeq.	0,86 Aeq.	0,81 Aeq.
Diese Absorpt. würde einer Verdünnung d. Lösung entsprechen mit	5,3 Ccm.	4,7 Ccm.	4,4 Ccm.	5,8 Ccm.	4,4 Ccm.	4,2 Ccm. Wasser.

b) Stärke der Lösung = 50 Aeq. Salz oder Säure in 100 Ccm.

Absorbirt	2,5 Aeq.	2,14 Aeq.	2,16 Aeq.	2,17 Aeq.	2,17 Aeq.	2,27 Aeq.
Diese Absorpt. würde einer Verdünnung d. Lösung entsprechen mit	5,2 Ccm.	4,4 Ccm.	4,5 Ccm.	4,5 Ccm.	4,5 Ccm.	4,7 Ccm. Wasser.

c) Stärke der Lösung = 100 Aeq. Salz oder Säure in 100 Ccm.

Absorbirt	4,56 Aeq.	—	—	4,0 Aeq.	4,0 Aeq.	4,2 Aeq.
Diese Absorpt. würde einer Verdünnung d. Lösung entsprechen mit	4,8 Ccm.	—	—	4,2 Ccm.	4,2 Ccm.	4,3 Ccm. Wasser.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich:

1. dass das Anziehungsvermögen der Kieselsäure zu den drei Säuren und ihren Kalisalzen von ungefähr derselben Grösse ist. Nur für das Kaliumsulfat ist es etwas grösser;

2. dass annähernd so viel Säure oder Salz von der Kieselsäure aufgenommen wird, als wenn die Flüssigkeit durch 4 bis 5 Ccm. Wasser verdünnt würde. Diese Menge ist nur wenig geringer als die Quantität Hydratwasser, welche die angewandte Menge Kieselsäure lose gebunden enthält, und über Schwefelsäure oder bei 100° abgiebt — nämlich

---

[1]) 1 Aeq. = 87,1 Mgrm. K_2SO_4 oder 49,0 Mgrm. H_2SO_4.
1 „ = 101,0 „ KNO_3 „ 63,0 „ HNO_3.
1 „ = 74,6 „ KCl „ 36,5 „ HCl.
Zur besseren Vergleichung sind hier keine Moleküle, sondern Aequivalente berechnet.

3,8 Mol. H_2O, was auf 10 Grm. Kieselsäure 5,18 Grm. H_2O entspricht.

Die Absorption ist also annähernd proportional der Concentration der Lösung und der Menge schwach gebundenen Hydratwassers der Kieselsäure. Bei grösserer Concentration (Versuchsreihe Ic) wird etwas weniger aufgenommen. Es gilt das Gesetz also nur innerhalb gewisser Concentration.

Die Absorption muss einer Bindung von Säure oder Salz durch die Kieselsänre zugeschrieben werden. Es lässt sich wohl nicht annehmen, dass das lose gebundene Hydratwasser in die Säure oder Salzlösung übergegangen sei. Im Gegentheil, sobald die Kieselsäure bei 100° ihres Hydratwassers beraubt ist (bis auf 0,2 Mol.), nimmt dieselbe schon an feuchter Luft dieses allmählich wieder auf, also viel schneller im Wasser selbst. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurden folgende Versuche angestellt, die den sicheren Beweis liefern, dass die verschwundenen Mengen Säure oder Salz wirklich von der Kieselsäure aufgenommen und gebunden werden.

Zuerst war festzustellen, dass die bei 100° entwässerte Kieselsäure in Wasser oder in einer Kaliumsulfatlösung eine Verminderung des Wasservolums um so viel bewirkt, als einer Aufnahme von ungefähr 4 Mol. H_2O entspricht.

Die angewandte Kieselsäure hatte den Maximumgehalt an Hydratwasser von 55,7 % bei gewöhnlicher Temperatur ($=SiO_2 . 4{,}2\,(H_2O)$ [1]). Bei 100° verlor sie 53,9 % Wasser.

10 oder 20 Grm. wurden mit 100 Ccm. Wasser oder Salzlösung geschüttelt, durch ein Filtrum von genau bestimmter Grösse mit Hülfe eines Platinconus und eines Linnemann'schen Hahnes schnell und so vollständig wie möglich abfiltrirt. Das Filtrat wurde gemessen. Es ergab sich, dass in dem Filtrum und in der Kieselsäure an Flüssigkeit zurückblieben:

	Wasser.	K_2SO_4-Lösung.
Versuch mit 10 Grm. Kieselsäure	10,1 Ccm.	10,2 Ccm.
Versuch mit 20 Grm. Kieselsäure	17,0 „	17,0 „

[1]) Sie ist dann noch ganz trocken und hängt nicht an. Bei einem Gehalt von 57,2 % H_2O fühlt sie sich schon feucht an und enthält also schon flüssiges Wasser.

Weiter wurde Kieselsäure bei 100° getrocknet und dann derselben Behandlung unterworfen. Die Volumabnahme, die durch die Hydratirung der Kieselsäure entstand, liess sich mit Hülfe der vorigen Bestimmung berechnen.

Kieselsäure. Abgewogen u. dann bei 100° getrocknet.	Behandelt mit	Filtrat zurück gemessen.	Volumabnahme.
20 Grm.	100 Ccm. Wasser.	72,1 Ccm.	(100—72,1)—17=10,9 Ccm.
20 „	100 Ccm. Lösung von K_2SO_4.	72,5 „	(100—72,5)—17=10,5 „
10 „	100 Ccm. Lösung von K_2SO_4.	84,7 „	(100—84,7)—10,2=5,1 „

Bei den letzten Versuchen ist die Volumabnahme wirklich (innerhalb der Grenzen der erreichten Genauigkeit) der Menge Wasser gleich, welche die Kieselsäure bei 100° verliert und in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum wieder aufnimmt — nämlich 53,9 %; also für 20 Grm. Kieselsäure 10,78 Grm. H_2O und für 10 Grm. Kieselsäure 5,39 Grm. H_2O.

Die bei 100° dehydratirte Kieselsäure nimmt also in einer Kaliumsulfatlösung das Hydratwasser zurück und fixirt es.

Zweitens, wenn die Absorption fast proportional ist der Concentration der Lösung und dem Hydratwasser der Kieselsäure, so muss die bei 100° dehydratirte Kieselsäure sich in den Lösungen von obigen Säuren und Salzen mit der Lösung im Ganzen hydratiren, und dem entsprechend muss die Concentration der Lösung nur wenig oder nicht geändert werden. Das wurde bestätigt gefunden:

Versuchsreihe II.

	20 Grm. ($SiO_2 . {}^1/_5 H_2O$) 100 Ccm. Lösung von KCl.	10 Grm. ($SiO_2 . {}^1/_5 H_2O$) 100 Ccm. Lösung von K_2SO_4.
Anfangsstärke d. Lösung	0,20 Aeq. im Ccm.	0,498 Aeq. im Ccm.
Endstärke der Lösung	0,1985 „ „ „	0,496 „ „ „
Differenz	0,0015 „ „ „	0,002 „ „ „

Es kommt mir wahrscheinlich vor, dass bei diesen Erscheinungen eine äquivalente Menge Wassermoleküle durch die gebundenen Säure- oder Salzmoleküle ersetzt wird. Es ist jedoch schwer, dieses zu beweisen. Die Menge ist zu klein.[1])

Bei anderen Oxydhydraten treffen wir den mehr allgemeinen Fall, 1) dass die Bindung der Säure- oder Salzmoleküle aus einer wässrigen Lösung grösser ist, als dem schwach gebundenen oder dem ganzen Hydratwasser, und der Concentration der Lösung entspricht; 2) dass die verschiedenen Säuren oder Salze in ungleicher Menge gebunden werden.

Dieser Fall eignet sich besser zur allgemeinen Erklärung der ganzen Erscheinung. Die Versuche wurden mit den folgenden Dioxydhydraten[2]) fortgesetzt, deren Zusammensetzung durch mehrere Analysen bestimmt war.

Zusammensetzung bei der gewöhnlichen Temperatur.

	In feuchter Luft.	Im trocknen Raum.
Zinnsäure	$SnO_2 . 3{,}0\,(H_2O)$	$SnO_2 . (H_2O)$
Metazinnsäure	$SnO_2 . 2{,}3\,(H_2O)$	$SnO_2 . 0{,}8\,(H_2O)$
Metazinnsäure nach dem Trocknen bei 100°.	$SnO_2 . 1{,}5\,(H_2O)$	$SnO_2 . 0{,}6\,(H_2O)$
Rothes Mangandioxydhydrat .	$MnO_2 . 2{,}5\,(H_2O)$	$MnO_2 . 0{,}8\,(H_2O)$
Schwarzes „ .	$MnO_2 . 2{,}0\,(H_2O)$	$MnO_2 . 0{,}2\,(H_2O)$

[1]) Wenn 20 Grm. Kieselsäure mit 100 Ccm. einer Salzlösung von 1 Aeq. im Ccm. behandelt werden, dann werden ungefähr 9 Aeq. Salz gebunden. Wenn die austretende Menge Wasser 9 Mol. beträgt, dann wären dies nur 0,162 Grm., also noch nicht 0,2 Ccm. Obige Versuche sind zu ungenau, um diese Volumvermehrung der Flüssigkeit zu constatiren. Die Kieselsäure von den Lösungen zu trennen und zu analysiren, ist unausführbar.

[2]) Ueber ihre Bereitung und ihre Zusammensetzung unter verschiedenen Umständen vergleiche man die oben citirte Notiz in den Ber. Berl. chem. Ges. 18, 1467.

II. Metazinnsäure.

Das Verhalten der Metazinnsäure ist am ausführlichsten untersucht. Es bindet die Säuren in grösseren Mengen als die Salze, und von diesen letzten die Sulfate mehr als die Nitrate und Chlorüre, unter gleichen Umständen.

Versuchsreihe III.

100 Mol. Metazinnsäure.

Anfangszustand der Lösung.			Endzustand. Gebunden.	
	Ccm. Wasser.	Aeq. Säure oder Salz.	Aeq. Säure oder Salz.	In Procenten der ganzen Menge.
No. 1	34	17,0 HCl	11,5	68 %
„ 2	40	20,6 HCl	12,1	60 „
„ 3	40	20,4 HNO_3	8,3	41 „
„ 4	40	20,0 H_2SO_4	15,0	75 „
„ 5	40	20,0 KCl	1,8	9 „
„ 6	40	20,0 KNO_3	1,6	8 „
„ 7	40	20,0 K_2SO_4	3,2	16 „

100 Mol. Metazinnsäure bei 100° dehydratirt.

No. 8	40	20 K_2SO_4	2,5 [1])	12,5 %
„ 9	40	20 H_2SO_4	13,0 [1])	65,0 „

Die Säuren und das Kaliumsulfat werden in grösserer Menge gebunden, als der Concentration und dem Hydratwasser entspricht, wie sich aus einer einfachen Rechnung ergiebt.

Z. B. im Versuch 7 der Versuchsreihe III.

Das Hydratwasser beträgt: $100 \times 2{,}3 \times 18 = 4{,}14$ Grm. Hätte dieses Wasser das Kaliumsulfat mit der Lösung getheilt, dann wäre die finale Concentration gewesen:

$$\frac{20}{40 + 4{,}14} = 0{,}453 \text{ Aeq. } K_2SO_4 \text{ in 1 Ccm.}$$

Also gebunden: $20 - (40 \times 0{,}453) = 1{,}88$

Es wurden aber gebunden 3,2

Mehr 1,32

[1]) Bei der Berechnung dieser Zahl ist berücksichtigt, dass das finale Volum der Lösung um soviel geändert ist, als die Metazinnsäure Hydratwasser zurücknimmt; nämlich 0,7 Mol. H_2O.

Wenn die Metazinnsäure bis 100° erhitzt gewesen und dadurch molecular schon modificirt ist, so dass sie im feuchten Raume bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht höher hydratirt, als zu $SnO_2 . 1{,}5\,(H_2O)$, hat sie ein geringeres Bindungsvermögen für Säure und Salz.

Ist also dieses Bindungsvermögen der Metazinnsäure, gegenüber der dissociirenden Kraft des Wassers, abhängig von ihrem eigenen Zustande, und von der Art der gebundenen Substanz, so ist es die Frage, wie die Erscheinung von der Stärke der Lösung abhängt. Gegenüber einer constant genommenen Menge Metazinnsäure kommen dabei in Betracht die variablen Mengen Säure oder Salz, und Wasser. Für die Schwefelsäure habe ich eine Reihe Versuche angestellt (IV, 1—13), wobei die Stärke der Lösung sowohl als ihre Menge wechselte.[1]) Die angewandte Metazinnsäure war diesmal von einer Portion, die einen Gehalt von 18,97 % Hydratwasser besass (ungefähr $SnO_2 . 2\,H_2O$). Die Stärke der Endlösung wurde durch genaue Titrirung bestimmt. (Siehe Versuchsreihe IV, S. 333).

Wenn der Endzustand in diesen Versuchen dem Gleichgewicht zwischen den einander entgegengesetzten Anziehungen der Metazinnsäure und des Wassers auf die Schwefelsäure entspricht, so muss bei den verschiedenen Versuchen ein Verhältniss zwischen der gebundenen Menge Säure und der Endstärke der Lösung bestehen, welches sich durch eine Curve vorstellen lässt. Die Curve ist auf Tafel I (die unterste) gezeichnet. Die Ordinaten sind die von 100 Mol. Metazinnsäure gebundenen Mengen Schwefelsäure, die Abscissen entsprechen der Endstärke der Lösung (x Ccm. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure).

---

[1]) Die Quantitäten Metazinnsäure bei den Versuchen variiren von 4 bis 18,6 Grm. Die Resultate sind alle aus 100 Mol. Metazinnsäure berechnet (=18,6 Grm.); da es sich bei Controlversuchen herausgestellt hatte, dass die Mengen gebundener Säure den verschiedenen absoluten Mengen Metazinnsäure proportional sind, wenn das Verhältniss zwischen der Metazinnsäure, dem Wasser und der Schwefelsäure constant gehalten wird. Die Endstärke der Lösung ist in diesen Fällen dieselbe.

Versuchsreihe IV.

100 Moleküle Metazinnsäure.

Anfangszustand.				Endzustand.		
No.	Mol. SO_3.	Ccm. Wass.	Stärke der Lösung.	Gebund. Mol. SO_3.	In Lösg. Mol. SO_3.	Stärke der Lösung.
1	10	80	1 Mol. SO_3 in 8 Ccm. Wasser	7,03	2,92	1 Mol. SO_3 in 27,4 Cc. Wass.
2	10	40	4 „ „	7,4	2,6	15,4 „ „
3	10	20	2 „ „	8,07	1,93	10,4 „ „
4	10	10	1 „ „	8,55	1,45	7,0 „ „
5	20	200	10 „ „	7,5	12,5	16,0 „ „
6	20	80	4 „ „	8,52	11,48	7,1 „ „
7	20	40	2 „ „	9,37	10,63	3,76 „ „
8	20	20	1 „ „	10,36	9,64	2,04 „ „
9	20	10	½ „ „	11,45	8,55	1,17 „ „
10	50	400	8 „ „	8,21	41,79	9,56 „ „
11	50	50	1 „ „	11,2	38,8	1,29 „ „
12	50,64	20	0,4 „ „	15,09	35,55	0,56 „ „
13	50,44	10	0,2 „ „	16,68	33,76	0,296 „ „
14	45,16	200	4,43 „ „	9,04	36,12	5,52 „ „
15	29	180	6,21 „ „	8,24	20,76	8,68 „ „

Den stattfindenden chemischen Process muss man sich nach meiner Ansicht folgendermaassen vorstellen:

Wenn das feste Dioxydhydrat in die Lösung gebracht wird, kommen ihre Molekülaggregate allmählich mit der Schwefelsäure auf eine solche Weise in Berührung, dass sie ein Molekül davon aufnehmen können [1]) (wahrscheinlich unter Austausch gegen Hydratwasser). Weiterhin ist es möglich, dass ein Molekülaggregat des Hydrates, nachdem es schon Schwefelsäure aufgenommen hat, in einer derartigen Wechselwirkung mit Wassermolekülen kommt, dass wieder Schwefelsäure an Wasser abgegeben wird. Gleichgewicht wird ein-

[1]) Auf welche Weise ist nicht bekannt. Man muss aber annehmen, dass die Moleküle nur in bestimmten Zuständen von potentieller und actueller Energie, welche jeden Augenblick in dem flüssigen Medium variiren können, zur Verbindung geeignet sind.
(Vergl. Guldberg und Waage, dies. Journ. [2] 19, 77.)

treten, wenn diese entgegengesetzte Wirkungen in gleichen Zeittheilen denselben Betrag haben. Ruhe wird nicht bestehen.

Aus dieser Betrachtung folgt unmittelbar, dass die gebundene Menge Substanz (hier die Schwefelsäure) nicht allein von der Grösse der verschiedenen Anziehungen (Zinndioxyd zu Wasser — Zinndioxydhydrat zu Schwefelsäure — Wasser zu Schwefelsäure), sondern auch von der Anfangsstärke abhängig sein muss. Sobald diese letzte grösser ist, wird die Begegnung eines festen Oxydhydrat-Moleküls mit einem Säure- oder Salz-Molekül unter solchen Umständen, dass eine Verbindung eintreten kann, öfter stattfinden, und also auch mehr vorherrschen. Wenn also der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird mehr Säure aufgenommen sein. Da die zweite entgegengesetzte Wirkung aber nie aufhört, das heisst: da immer Moleküle in einen Zustand kommen, wobei das Wasser wieder die Schwefelsäure zurücknimmt, so ist es theoretisch nicht möglich, dass alle Säure (oder Salz) durch das feste Oxydhydrat aus der Lösung fortgenommen wird. Der eine Ast der Curve läuft asymptotisch mit der Ordinatenaxe.

Umgekehrt wird auch bei sehr grosser Verdünnung noch eine kleine Menge Schwefelsäure aufgenommen; der andere Ast läuft asymptotisch mit der Axe der Abscisse.

Ist diese Betrachtung richtig, dann muss das Folgende sich bestätigen:

1) Bei Versuchen mit derselben Menge Metazinnsäure, aber mit verschiedener Menge Flüssigkeit von verschiedener Concentration, also bei ungleichen Anfangszuständen, welche trotzdem dieselbe Menge gebundener Schwefelsäure ergeben, müssen die Lösungen denselben Endzustand haben. Das fand seine Bestätigung bei den Versuchen 4 und 6. Ist die Endstärke der Lösung wenig verschieden, so gilt dies dann auch von der gebundenen Menge Säure, wie aus den Versuchen 2 und 5, 3 und 10, 9 und 11 erhellt.

2) Bei zunehmender Anfangsstärke der Lösung, unter übrigens gleichen Umständen, muss die gebundene Menge

Säure in viel geringerem Maasse zunehmen, als die Stärke der Lösung. Das ergiebt sich aus allen Versuchen.

3) Es muss ferner, sobald ein Endzustand bei einem Versuch erreicht ist, das Gleichgewicht nicht gestört werden, wenn die Menge Flüssigkeit, jedoch von derselben Endstärke, vergrössert wird. Das wurde bestätigt gefunden durch den folgenden Versuch:

Anfangszustand:	Endzustand[1]):
100 Mol. Metazinnsäure.	Gebunden: 7,4 Mol. SO_3.
10 „ Schwefelsäure.	In Lösung: 1 „ „
40 Ccm. Wasser.	auf 15,4 Ccm.

Zur Analyse waren aufgehoben 20 Ccm. der geklärten Flüssigkeit. Nun wurden 80 Ccm. von der Endstärke (1 Mol. SO_3 auf 15,4 Ccm.) zugemischt und der Versuch auf gewöhnliche Weise wiederholt.

Gefunden: in Lösung 1 Mol. SO_3 auf 15,5 Ccm.
Nach fünf Tagen 1 „ „ „ 15,6 „

Die kleinen Differenzen liegen noch innerhalb der Versuchsfehler.

4) Bei zunehmender Menge Flüssigkeit von gleicher Stärke im Anfangszustande muss mehr Säure gebunden werden. Denn je nachdem die Menge grösser wird, kann die Endstärke der Lösung grösser sein. Es lässt sich aber erkennen, dass die Menge gebundener Säure durch Anwendung von grösseren Volumen Flüssigkeit verhältnissmässig nur wenig wächst.

Man vergleiche z. B. No. 4, 8, 11 der Reihe IV untereinander:

Anfangszustand: Stärked. Lösung. 1 Mol. Säur. auf 1 Cem. Wasser.	Säure.	Wasser.	Endzustand: Gebund.	In Lösung:
(No. 4)	10 Mol.	10 Ccm.	8,52	1 Mol. SO_3 in 7,0 Cc. Wass.
(„ 8)	20 „	20 „	10,36	1 „ „ „ 2,07 „ „
(„ 11)	50 „	50 „	11,2	1 „ „ „ 1,29 „ „

und ebenso No. 2 mit No. 6, No. 3 mit No. 7.

Schliesslich wurden zur Erprobung der Curve zwei Punkte derselben erwählt, und deren Ordinaten und Abscissen gemessen. (No. 14 und 15 auf der unteren Curve.)

[1]) Uebereinstimmend mit Versuch 2 der Reihe IV.

Gebundene Schwefelsäure	8,9 Mol. SO_3	8,3 Mol. SO_3
Stärke der Lösung	5,5 Ccm. Wasser auf 1 Mol. SO_3	8,7 Ccm. Wasser auf 1 Mol. SO_3

Nach diesen gemessenen Werthen wurden zwei Versuche angestellt. Die absoluten Mengen Metazinnsäure und Flüssigkeit konnten willkürlich gewählt werden, wenn nur die verdünnte Schwefelsäure die angegebene Stärke hatte, und dabei soviel Schwefelsäure (SO_3) zugefügt wurde, als durch die Metazinnsäure (im Verhältniss von 8,9 Mol. und 8,3 Mol. SO_3 auf 100 Mol. Metazinnsäure) gebunden werden muss.

Zusammengebracht wurden:

4,65 Grm. = 25 Mol. Metazinnsäure. 50 Ccm. Wasser, enthaltend 11,315 Mol. SO_3.[1])	4,65 Grm. = 25 Mol. Metazinnsäure. 45 Ccm. Wasser, enthaltend 7,245 Mol. SO_3.[2])

Der folgende Endzustand wurde gefunden, auf 100 Mol. Metazinnsäure berechnet (No. 14 und 15 der Versuchsreihe IV):

Gebunden 9,04 Mol. SO_3. Stärke der Lösung: 5,52 Ccm. Wasser auf 1 Mol. SO_3.	8,24 Mol. SO_3. 8,68 Ccm. Wasser auf 1 Mol. SO_3.

Die Uebereinstimmung war also höchst befriedigend. Die der Curve entnommenen Endzustände wurden erhalten.

Eine neue Versuchsreihe wurde gemacht mit einer anderen, frisch bereiteten Portion Metazinnsäure, deren Wassergehalt 21,5% (entsprechend $SnO_2 . 2{,}3\,(H_2O)$) betrug. Dieser Gehalt entspricht dem Maximum an Hydratwasser, welches die frisch bereitete Metazinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum annimmt Gleiche Mengen Metazinnsäure (4,785 Grm.) wurden hier mit Schwefelsäure von verschiedener Stärke geschüttelt. Das Volum der Lösung war in der Mehrzahl der Versuche dasselbe.

---

[1]) Nach der Berechnung: $\frac{50}{5{,}5} + 8{,}9 \times \frac{25}{100} = 11{,}315$ Mol. SO_3.

[2]) Nach der Berechnung: $\frac{45}{8{,}7} + 8{,}3 \times \frac{25}{100} = 7{,}245$ „ „

Versuchsreihe V.

100 Moleküle Metazinnsäure.

Anfangszustand.				Endzustand.		
No.	Mol. SO_3.	Ccm. Lösg.	Stärke der Lösung.	Gebund. Mol. SO_3.	In Lösg. Mol. SO_3.	Stärke der Lösung.
			1 Mol. SO_3 in			1 Mol. SO_3 in
1	9,6	37,6	3,9 Ccm. Flüss.	7,82	1,78	21,5 Cc. Flüss.
2	14	160	10,1 „ „	7,71	6,29	25,4 „ „
3	15,4	160	10,0 „ „	7,90	7,5	21,3 „ „
4	19,4	160	8,2 „ „	8,52	10,88	14,7 „ „
5	21,2	160	7,5 „ „	8,8	12,4	12,9 „ „
6	30	160	5,3 „ „	9,56	20,44	7,83 „ „
7	50	160	3,2 „ „	10,69	39,31	4,08 „ „
8	74	160	2,16 „ „	11,48	62,52	2,56 „ „
9	100	160	1,60 „ „	12,4	87,6	1,83 „ „
10	132	160	1,21 „ „	13,8	118,2	1,35 „ „
11	188	160	0,85 „ „	15,0	173,0	0,93 „ „
12	380	160	0,447 „ „	18,1	361,9	0,44 „ „
13	600	160	0,266 „ „	20,9	579,1	0,276„ „
14	1000	200	0,200 „ „	24,0	976,0	0,205„ „

Aus den Zahlen der fünften und siebenten Spalte liess sich wieder eine Curve construiren (die obere auf Tafel I). Sie hat dieselbe Form als die vorige; die Absorption von Schwefelsäure ist jedoch stärker gewesen. Es lässt sich leicht erklären, weshalb die in dieser Versuchsreihe angewandte Metazinnsäure [$SnO_2 . 2{,}3\,(H_2O)$] ein grösseres Anziehungsvermögen besitzt, als die vorige, [$SnO_2 . 1{,}95\,(H_2O)$]. Diese letzte hatte schon für frühere Versuche gedient, und war also auf's Neue ausgewaschen und getrocknet worden; sie muss dadurch schon eine geringe Aenderung in ihrer Molecularconstitution erlitten haben, denn sie hydratirte sich nicht höher als zu 19 % H_2O. Ich erinnere daran, dass eine frisch bereitete, bei gewöhnlicher Temperatur trocken gewordene Metazinnsäure den Maximumwerth von 21,5 % H_2O besitzt ($SnO_2 . 2{,}3\,(H_2O)$), jedoch im trocknen Raume nur 8,76 % zurückhält, [$SnO_2 . 0{,}8\,(H_2O)$], und dann im feuchten Raume (oder mit Wasser behandelt) sich nicht wieder höher hydratirt als zu $SnO_2 . 1{,}6\,(H_2O)$ — alles bei gewöhn-

licher Temperatur. Sie hat im letzten Falle noch mehr von diesem Anziehungsvermögen eingebüsst, wie auch die bei 100° getrocknete Metazinnsäure [$SnO_2 . 0{,}6(H_2O)$], die sich in Wasser oder im feuchten Raume nur hydratirt bis $SnO_2 . 1{,}5(H_2O)$. Der Punkt *P* auf der Tafel I gehört dem Versuch 9 der Reihe III an. Wie sehr das Anziehungsvermögen der amorphen Oxydhydrate, wie die Metazinnsäure, zu Säuren, Salzen u. s. w. von ihrer Molecularconstitution abhängt, tritt hier am deutlichsten hervor.

Es wird auch deutlich, dass die Proportionalität, die sich bei der Kieselsäure ergab, nur annähernd sein könnte innerhalb gewisser Grenzen der Concentration der Lösungen. Construirt man für die Absorptionen der Kieselsäure in obigen Versuchen die entsprechenden Curven, dann haben diese über eine gewisse Strecke einen fast geradlinigen Lauf, also eine fast regelmässige Steigung.

Je nachdem in den Versuchen die Menge Wasser abnimmt und die Schwefelsäure zunimmt, kann die Metazinnsäure sich mit mehr Schwefelsäure verbinden. In Vers. 14 (Reihe V) wurde schon ein Gehalt von 1 Mol. Schwefelsäure auf ungefähr 4 Mol. Zinndioxyd erhalten. Eine gut definirte Verbindung, ein schwefelsaures Zinnoxyd, ist — so viel ich weiss — noch nicht erhalten und analysirt. Auch durch ein Uebermaass von concentrirter Schwefelsäure (SO_3H_2O) muss man eine sich in Dissociation befindende Verbindung bekommen. Ich mischte ungefähr ein Gramm Metazinnsäure mit so viel genau titrirter (verdünnter) Schwefelsäure, dass auf 1 Mol. SnO_2 2 Mol. SO_3 anwesend waren, und engte es unter 100° ein. (Die Schwefelsäure hat schon bei 100° eine geringe Dampfspannung.) Als die Masse nach längerer Zeit ganz fest geworden war, entsprach der Gewichtsverlust der Bildung von ungefähr $SnO_2 . 2(SO_3) . 3(H_2O)$. Diese Verbindung ist äusserst hygroskopisch und wird durch das angezogene Wasser zum Theil zersetzt.

Bei höheren Temperaturen erhitzt, jedesmal während mehrerer Stunden (wenigstens 4 Stunden), schritt die Zersetzung allmählich fort. Die Dissociation hörte bei keiner

Temperatur ganz auf, war aber bei gewissen Temperaturen viel stärker; sie war

schwach	bei	100—130°
stärker	„	140—160°
sehr schwach	„	160—220°
stark	„	250—260°
schwach	„	260—320°.

Bei einer schwachen Glühhitze wurde die Schwefelsäure bis auf höchstens $^1/_4$ Mol. ausgetrieben. Bei einer stärkeren Glühhitze blieb nur eine kleine Menge Schwefelsäure zurück (unter 0,1 Mol.), und nahm die Masse die gelbe Farbe des geglühten Zinnoxyds an.

Da unter 250° nur Spuren Schwefelsäure ausgetrieben wurden, so liess sich aus dem Gewichtsverluste berechnen, dass die Menge Hydratwasser bei 250° wenigstens 1 Mol. H_2O betrug, und dass die Menge Schwefelsäure bei 315° höchstens noch 1,5 Mol. SO_3 betrug. Ich sage „höchstens", weil bei 315° noch eine geringe Menge Wasser zurückgehalten sein kann.

Die letzte Menge Schwefelsäure wurde auch bei Glühhitze in einem Strom Luft noch zurückgehalten (z. B. in einem Versuch noch 0,02 Mol.), welche durch kaltes Wasser nicht, durch verdünnte Salpetersäure theilweise ausgezogen wurde.[1])

Um eine Verbindung von Zinnoxyd und Schwefelsäure zu bereiten und abzuscheiden, welche innerhalb gewisser Temperaturgrenzen und an der Luft dauerhaft ist, muss man ohne Zweifel Umstände auffinden, bei welchen die Einwirkung des Wassers eliminirt ist, und wobei ein so starkes Gleichgewicht zwischen beiden erhalten wird (d. i. eine so starke Constitution der Verbindung), dass die Verbindung sich nicht mehr dissociirt an der Luft durch Wasseranziehung, oder

[1]) Die Erscheinung zeigt sich hier wieder so, wie bei der steigenden Erhitzung von Hydraten (SnO_2-, SiO_2-, MnO_2-, TiO_2-Hydrat u. s. w.), dass kleinere Mengen SO_3 oder H_2O durch viel grössere Mengen Oxyd zurückgehalten werden. Höchst wahrscheinlich ist hier eine wachsende Polymerisirung des Oxyds im Spiel, wobei die Bindung der Wasser- oder Schwefelsäure-Moleküle stets stärker wird.

durch Erwärmung innerhalb dieser Temperaturgrenzen. So z. B. ist die Verbindung von Vanadtetroxyd mit Schwefelsäure sehr zersetzlich; wenn sie aber in der Schwefelsäureflüssigkeit längere Zeit gekocht ist, lässt sie sich besser trennen und ist etwas widerstandsfähiger geworden.

III. Zinnsäure.

Die Zinnsäure war bereitet aus Zinntetrachlorür, in viel Wasser gelöst, mittelst kohlensauren Kalks, mit der Vorsicht, dass die Reaction der Flüssigkeit sauer blieb. Das Auswaschen wurde fortgesetzt, bis Chlor und Calcium fast vollständig entfernt waren. Sie löste sich ganz in concentrirter Salzsäure.

Die folgenden Versuche beweisen genügend, dass sie sich wie die Metazinnsäure verhält, und dass dieselbe Erklärung zutrifft.

100 Mol. Zinnsäure (ungefähr $SnO_2 . 3H_2O$) wurden behandelt mit verdünnter Schwefelsäure-, Kaliumsulfat- und Kaliumchlorürlösung.

Versuchsreihe VI.

No.	Anfangszustand.			Endzustand.	
	Aeq. SO_3.	Ccm. Lösg.	Stärke der Lösung.	Gebunden. Aeq.	Stärke der Lösung.
1	20	40	1 Mol. auf 2 Ccm. Flüss.	16 Aeq. SO_3 = 80 %	1 Aeq. SO_3 auf 10 Ccm. Flüss.
2	40	80	desgl.	19 „ „ = 48 „	3,9 „ „
3	200	400	desgl.	23 „ „ = 11,5 „	2,25 „ „
4	Aeq. K_2SO_4 40	80	desgl.	4,8 K_2SO_4 = 12 „	1 Aeq. K_2SO_4 auf 2,27 Ccm. Flüss.
5	Aeq. KCl 60	120	desgl.	2,1 „ KCl = 3,5 „	1 Aeq. KCl auf 2,07 Cc. Flüss.

Die Säure wird stärker gebunden als die Salze, das Sulfat stärker als das Chlorür. Wie aus dem höheren Hy-

dratwassergehalt und der lockeren Beschaffenheit der Zinnsäure zu erwarten war, absorbirt sie unter gleichen Umständen mehr Schwefelsäure, als die Metazinnsäure. Man vergleiche dafür No. 2 Reihe IV mit No. 1 Reihe V und No. 6 Reihe IV mit No. 2 Reihe V.

IV. Mangandioxydhydrat.

Zu den Versuchen wurden die zwei früher beschriebenen Modificationen[1]) benutzt. Beide enthielten noch eine kleine sehr fest gebundene Menge Manganoxydul, ungefähr $^1/_{10}$ Mol. Das rothe (nach der Methode von Frémy[2]) bereitet) ist viel lockerer, als das schwarze (aus einer Manganoxydullösung mittelst Chlor abgeschieden und noch mit verdünnter Salpetersäure digerirt).

Versuchsreihe VII.

100 Mol. Mangandioxydhydrat.

No.	Anfangszustand.			Endzustand.		
				Rothes Hydrat.		Schwarzes Hydrat.
	Aeq. SO_3.	Ccm. Lösg.	Stärke der Lösung.	Gebunden. Aeq. SO_3.	Stärke der Lösung.	Gebunden. Aeq. SO_3.
1	20	40	1 Aeq. SO_3 auf 2 Ccm. Flüss.	7,9	1 Aeq. SO_3 auf 3,3 Cc. Flüss.	2,3
2	40	200	1 Aeq. SO_3 auf 5 Ccm. Flüss.	6,2	1 Aeq. SO_3 auf 5,9 Cc. Flüss.	

Die rothe Modification bindet die Schwefelsäure viel stärker, als die schwarze. Die letzte hält das Hydratwasser dann auch so lose gebunden, dass sie in der Zimmerluft bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_4$ Mol. zurückhält, obgleich sie bis 2 Mol. H_2O im feuchten Raume aufnimmt. Das rothe hält in der Zimmerluft noch ungefähr 2 Mol. zurück, im feuchten Raume ungefähr 2,5 Mol. H_2O.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 1467.
[2]) Compt. rend. 1876, 82, 475 u. 1231.

Frémy giebt an, ein Sulfat $MnO_2 . 2SO_3$ erhalten zu haben. Nach seiner Methode zur Bereitung des rothen Dioxydhydrats (aus 100 Thln. Kaliumpermanganat, 500 Thln. Schwefelsäure und 150 Thln. Wasser) entstand unter Entwicklung von Sauerstoff eine gelbe Lösung von Manganperoxyd in dem Ueberschusse von Schwefelsäure. Aus dieser Flüssigkeit enthielt er allmählich einen Absatz von schwarzen Körpern, die mehr oder weniger SO_3 enthalten, worunter viel $MnO_2 . SO_3$. Aus diesem letzten Körper hat er mit Schwefelsäure ein $MnO_2 . 2SO_3$ bereitet. Sind diese Körper wohl sehr lose und durch Wasser mehr oder weniger dissociirte Verbindungen, so konnte doch Frémy festere Verbindungen von mehr constanter Zusammensetzung erhalten, mit Hülfe von Mangansulfat oder saurem Kaliumsulfat, als krystallinische saure Doppelsalze.

Bei der Behandlung des rothen und des schwarzen Mangandioxydhydrats mit Alkalisalzen tritt aber eine merkwürdige Erscheinung hervor. Nicht allein wird das Salz in grösserer Menge aufgenommen, als die Säure (obwohl dieses Peroxyd, wie man sagt, basische Eigenschaften hat), auch eine gewisse Menge Salz wird zersetzt, so dass dessen Alkali gebunden und die Säure frei wird.[1])

Das Sulfat wird bedeutend absorbirt, stärker wie das Chlorür und das Nitrat. Bei grösserer Verdünnung wird die Zersetzung des Alkalisalzes verhältnissmässig beträchtlicher.

---

[1]) Nachdem ich diese Zersetzung schon beobachtet und bestimmt hatte, fand ich, dass Alder Wright und Menke sie vermuthen. Journ. of the Chem. Society **206**, 22 (Januar 1880). „In presence of certain potassium salts, acetate, nitrate, etc., the precipitate of MnO_2 appears to decompose a portion of the salt, setting free the associated acid to a greater or lesser extent.“ Gorgeu vermeldet allein, dass Lösungen von Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen eine saure Reaction bekommen durch Berührung mit dem schwarzen Peroxydhydrat, und ist nicht geneigt, dieses einem zurückgebliebenen Säuregehalt in dem Peroxyd zuzuschreiben. Ann. Chim. Phys. [3] **66**, 153.

Versuchsreihe VIII.[1])

100 Mol. Mangandioxydhydrat.

No.	Anfangszustand.			Endzustand.			
				Rothes Hydrat.		Schwarz. Hydr.	
	Aeq. Salz.	Ccm. Lösg.	Stärke der Lösung.	Gebunden		Gebunden	
				Aeq. Salz.	Aeq. Kali.	Aeq. Salz.	Aeq. Kali.
1	20 K_2SO_4	40	1 Aeq. Salz auf 2 Ccm. Flüss.	10,8 K_2SO_4 = 54 %	1,0 = 5 %		
2	20 KCl	40	desgl.	3,0 KCl = 15 %	0,5 = 2,5 „	3,3 K_2SO_4	nicht best.
3	20 KNO_3	40	desgl.	3,5 KNO_3 = 17,5 %	1,7 = 8,5 „		
4	80 KCl	400	1 Aeq. Salz auf 5 Ccm. Flüss.	0,9 KCl = 1 %	3,58 = 4,4 „		

Dass stark constituirte Salze, wie die Kalisalze der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, welche, so weit bekannt ist, in wässriger Lösung nicht dissociirt werden, durch die Anziehung des Mangandioxydhydrats eine Zersetzung erleiden, war eine unerwartete Erscheinung.

Um die Wirkung, welche in diesem Falle complicirter war als bei den vorigen Oxydhydraten, festzustellen, wurde die folgende Versuchsreihe gemacht. Durch Controlversuche wurde noch besonders erwiesen, dass der Endzustand nach einem zweitägigen Schütteln der Gemische erhalten war. Die gebundenen Mengen sind hier in Molekülen angegeben. (1 Mol. K_2SO_4 = 174,2 Mgrm.) Mit einer grossen Menge gesättigter Salzlösung (bei 15°) wurden ungefähr erhalten: $10(MnO_2).K_2SO_4.xH_2O$.

---

[1]) Die gebundenen Mengen Kali wurden selbstverständlich aus den durch Titrirung bestimmten Mengen freier Säure in den geklärten Flüssigkeiten berechnet. Diese letzten enthielten kein Manganoxyd gelöst. [1 Aeq. Kaliumsulfat = ½ Mol. K_2SO_4. — 1 Aeq. KCl = 1 Mol. KCl u. s. w. 1 Aeq. Kali = KOH.]

Versuchs-

100 Moleküle rothes

	Anfangszustand	Endzustand		Anfangszustand	Endzustand		Anfangszustand
	in Lösung.	Gebunden Mol.	Stärke der Lösung. (Mol. Salz in 100 Ccm.)	in Lösung.	Gebunden Mol.	Stärke der Lösung. (Mol. Salz in 100 Ccm.)	in Lösung.
1 Mol. K_2SO_4 in 20 Cc. Flüss.				(No. 1) 5 Mol. K_2SO_4 100 Ccm.	2,64 K_2SO_4 0,27 K_2O	2,09 K_2SO_4 0,27 SO_3	10 Mol. K_2SO_4 200 Ccm.
1 Mol. K_2SO_4 in 10 Cc. Flüss.				(No. 5) 10 Mol. K_2SO_4 100 Ccm.	4,19 K_2SO_4 0,55 K_2O	5,26 K_2SO_4 0,55 SO_3	
1 Mol. K_2SO_4 in 4 Ccm. Flüss.	(No. 8) 14 Mol. K_2SO_4 56,3 Ccm.	6,4 K_2SO_4 0,6 K_2O	12,44 K_2SO_4 1,06 SO_3	(No. 9) 25 Mol. K_2SO_4 100 Ccm.	7,07 K_2SO_4 0,78 K_2O	17,15 K_2SO_4 0,78 SO_3	50 Mol. K_2SO_4 100 Ccm.
1 Mol. K_2SO_4 in 2 Ccm. Flüss.							100 Mol. K_2SO_4 200 Ccm.
Gesättigte Lösung von K_2SO_4							
	(No. 17) 8,7 Mol. K_2SO_4 34,9 Ccm.	5,15 K_2SO_4 0,45 K_2O	8,87 K_2SO_4 1,29 SO_3	(No. 18) 18,42 Mol. K_2SO_4 150 Ccm.	5,13 K_2SO_4 0,79 K_2O	8,83 K_2SO_4 0,53 SO_3	

reihe IX.

Mangandioxydhydrat.

Endzustand		Anfangszustand	Endzustand		Anfangszustand	Endzustand	
Gebunden Mol.	Stärke der Lösung. (Mol. Salz in 100 Ccm.)	in Lösung.	Gebunden Mol.	Stärke der Lösung. (Mol. Salz in 100 Ccm.)	in Lösung.	Gebunden Mol.	Stärke der Lösung. (Mol. Salz in 100 Ccm.)
(No. 2)			(No. 3)			(No. 4)	
,02 K_2SO_4	3,16 K_2SO_4	15 Mol. K_2SO_4	3,40 K_2SO_4	3,49 K_2SO_4	20 Mol. K_2SO_4	3,21 K_2SO_4	3,89 K_2SO_4
,66 K_2O	0,32 SO_3	300 Ccm.	1,11 K_2O	0,37 SO_3	400 Ccm.	1,22 K_2O	0,30⁵ SO_3
			(No. 6)			(No. 7)	
		30 Mol. K_2SO_4	4,74 K_2SO_4	7,96 K_2SO_4	40 Mol. K_2SO_4	4,81 K_2SO_4	8,44 K_2SO_4
		300 Ccm.	1,36 K_2O	0,45 SO_3	400 Ccm.	1,43 K_2O	0,35⁷ SO_3
(No. 10)			(No. 11)			(No. 12)	
,66 K_2SO_4	20,60 K_2SO_4	75 Mol. K_2SO_4	7,80 K_2SO_4	21,83 K_2SO_4	100 Mol. K_2SO_4	7,81 K_2SO_4	22,74 K_2SO_4
,13 K_2O	0,57 SO_3	300 Ccm.	1,52 K_2O	0,507 SO_3	400 Ccm.	1,64 K_2O	0,41 SO_3
(No. 13)			(No. 14)			(No. 15)	
,65 K_2SO_4	44,55 K_2SO_4	150 Mol. K_2SO_4	9,35 K_2SO_4	46,30 K_2SO_4	274 Mol. K_2SO_4	9,01 K_2SO_4	52,56 K_2SO_4
,24 K_2O	0,62 SO_3	300 Ccm.	1,75 K_2O	0,58 SO_3	500 Ccm.	2,17 K_2O	0,43⁴ SO_3
						(No. 16)	
					302 Mol. K_2SO_4	10,47 K_2SO_4	57,9 K_2SO_4
					500 Ccm.	2,29 K_2O	0,45⁸ SO_3

Aus dieser Versuchsreihe lässt sich ersehen, dass die oben entwickelten Gesetze auch hier giltig sind. Z. B.: Bei gleicher Endstärke der Lösung in 2 Versuchen mit ganz verschiedenen Anfangszuständen, No. 17 und 18, waren die Mengen Salz, die gebunden wurden, auch dieselben.

Die gebundene Menge Salz steigt: 1) durch eine grössere Menge Lösung gleicher Stärke, 2) durch eine grössere Stärke der Lösung bei gleicher Menge, weil in beiden Fällen die Endstärke der Lösung grösser bleiben kann.

Nur hat dieses Verhalten eine Ausnahme, insoweit diese Steigerung im ersten Falle bald unbedeutend oder negativ wird. Man vergleiche No. 3 mit 4, 6 mit 7, 11 mit 12, 13 mit 14 und 15. Das würde mit unserer Erklärung im Widerspruche sein, wenn nicht die Zersetzung des Sulfates die Wirkung complicirte. Der Aufnahme von Kali ist eine grössere Menge Flüssigkeit vortheilhaft, weil diese eine grössere Verdünnung für die frei gewordene Schwefelsäure bewirken kann. Wenn die Endzustände in den Versuchen unter sich verglichen werden, dann zeigt sich, wie eine grössere Aufnahme von Kali einer geringeren Stärke der Lösung an freier Schwefelsäure (theilweise saurem Kaliumsulfat) entspricht. Bei einem grösseren Volum der Flüssigkeit steigt also die Salzzersetzung und dem entsprechend die Bindung von Kali, verhältnissmässig mehr als die Salzaufnahme. Auch die Versuche 2 und 4, VIII zeigen dies für Chlorkaliumlösung. Daraus lässt sich ableiten, dass die Stelle, die sonst das Salz in dem Dioxydhydrat einnehmen würde, jetzt durch Kali ausgefüllt wird; die Menge Salz kann also durch Anwendung grösserer Mengen Flüssigkeit von derselben Stärke nicht mehr vermehrt werden. Die Vergleichung der Versuche in der letzten verticalen Reihe mit denen in der vorletzten lehrt, dass bei diesen die Grenze der Salzaufnahme aus einer Flüssigkeit von derselben Stärke schon erreicht war.

Es ist nun erklärlich, warum das Mangandioxydhydrat eine saure Reaction auf Lackmuspapier erzeugt, wie schon Gorgeu beobachtet hat.

IV. Die Hydrate von SiO_2, SnO_2, MnO_2 gegenüber Kalilösung.

Es war die Frage, ob diese Oxydhydrate das Kali auf dieselbe Weise aus einer wässrigen Lösung aufnehmen, wie Säuren und Salze. Das Mangandioxydhydrat ist dafür am geeignetsten, da sich keine lösliche Verbindung mit einem Alkali bildet, wie es bei den anderen Hydraten der Fall ist.

Versuchsreihe X.

100 Mol. Mangandioxydhydrat.

No.	Anfangszustand.			Endzustand.			
				Rothes Hydrat.		Schwarzes Hydrat.	
	Aeq. Kali.	Ccm. Lösg.	Stärke der Lösung.	Gebunden Aeq. Kali (KOH)	Stärke der Lösung.	Gebunden Aeq. Kali	Stärke der Lösung.
1	20	200	1 Aeq. Kali in 10 Cc. Flüss.	Das Hydrat kommt nach Tagen nicht zur Senkung.			
2	45	200	4,4 „ „	29,6 = 66%	1 Aeq. K in 13 Cc.	3,5 = 7,8%	1 Aeq. K in 4,8 Cc.
3	100	200	2 „ „	37,2 = 37 „	„ 3,2 „		
4	200	200	1 „ „	40,2 = 20 „	„ 1¼ „		
5	2960	200	0,067 Cc. „	±65[1]) = 2,2	„ 0,069		

Die Temperatur bei den Versuchen 1—4 war 12°.
„ „ beim Versuche 5 war 21°.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich deutlich, dass schon in einer wässrigen Kalilösung geringer Concentration 2 Mol. KOH = 1 Mol. K_2O von 5 Mol. $MnO_2.2H_2O$ gebunden werden (Versuch No. 4). Bei der sehr starken Concentration von Versuch No. 5 (1 Ccm. der Flüssigkeit enthielt 830 Mgrm. Kalihydrat) war die Verbindung $MnO_2.KOH.xH_2O$ noch

[1]) Diese Zahl ist berechnet unter der Annahme, dass das Mangandioxydhydrat so viel Hydratwasser an die höchst concentrirte Kalilösung abgegeben hat, als der aufgenommenen Menge Kali äquivalent ist. Nimmt man an, was nicht wahrscheinlich ist, dass kein Wasser an die Lösung abgegeben ist, dann beträgt die Bindung 73,6 Aeq. Kali. Die Zahl ist also etwas unsicher.

nicht erreicht. Um eine constante, durch Wasser nicht dissociirte Verbindung abscheiden zu können, würde es wieder nöthig sein, die Einwirkung des Wassers ganz oder grösstentheils zu eliminiren.

Das schwarze Hydrat hat ein viel geringeres Bindungsvermögen als das rothe.

Die Menge gebundenen Kalis hängt auch wieder von der Concentration der Lösung ab. Beim Versuche 5 sind schon auf 3 Mol. MnO_2 Hydrat 2 Mol. KOH gebunden. Es wäre nun falsch, die Formel:

$$3(MnO_2).K_2O.xH_2O$$

aufzustellen und zu behaupten, diese Verbindung wäre gebildet. Welche Kaliverbindung aus MnO_2, K_2O und H_2O entsteht, ist unbekannt. Man kann nur sagen, dass in dem Gemische oder wohl in den Molekülaggregaten auf je 3 Mol. Mangandioxydhydrat 1 Mol. K_2O in Verbindung ist, gerade so wie in den obigen Verbindungen mit Säuren und Salzen. Hätte zum Beispiel die Verbindung die Zusammensetzung:

$$MnO_2.K_2O.H_2O,$$

dann wären unter den Umständen des Versuches No. 5 auf jede Zahl von 3 Mol. MnO_2 ein Molekül der Kaliumverbindung und 2 Mol. Hydrat anwesend, obgleich die Lösung noch eine grosse Zahl Kalimoleküle enthält. Wenn man, was mir am wahrscheinlichsten vorkommt, annimmt, dass die Substanz aus Aggregaten von mehreren Molekülen MnO_2, mit variablen Mengen Wasser- und Kalimolekülen verbunden, besteht, in welchem Aggregate die Kalimoleküle zunehmen die Wassermoleküle abnehmen, nachdem die Lösung mehr Kali enthält, dann wird die Zusammensetzung doch nicht der Formel $3(MnO_2).K_2O.5(H_2O)$ entsprechen, denn die verschiedenen Molekülaggregate müssen in ihrem Zustande der Dissociation eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben.

Es lässt sich nun sehr gut erklären, warum viele Chemiker keine constanten Zahlen bei der Bereitung von Manganiten erhalten haben, und vergeblich versucht haben, Ver-

bindungen nach einfachen Formeln zu erhalten. Sie hatten Dissociationsproducte unter den Händen, und zerlegten diese noch weiter durch das Auswaschen mit kaltem oder heissem Wasser.

(Schluss dieser Abhandlung im nächsten Heft.)

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali;

vorläufige Mittheilung

von

R. Richter.

Mit einer grösseren Untersuchung über zwei isomere, durch obige Reactionen entstehende Ketone von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ seit geraumer Zeit beschäftigt, sehe ich mich vor Abschluss der Arbeit durch eine Publication von Merz und Weith[1]) veranlasst, schon jetzt die wichtigsten Ergebnisse meiner Versuche kurz mitzutheilen.

Die Hrn. Merz und Weith haben durch Oxydation eines von ihnen Methylendiphenyloxyd genannten Körpers ein „Aetherketon“ $CO\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}O$ gewonnen, welches mit dem Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron identisch ist. Gerade diese Verbindung[2]) nebst ihren Derivaten, sowie ein ihr isomeres Keton habe ich zum Gegenstand genauer Untersuchung gewählt.

I. Keton $(C_{12}H_8O)CO$ vom Schmelzpunkt 170°.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch-salicylsaures Natron (oder Kali) erzeugt; durch

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 191 ff.

[2]) Dieselbe ist schon von Kolbe und Lautemann gelegentlich ihrer Arbeit über Salicylsäure beobachtet worden (Ann. Chem. Pharm. **115**, 197).

Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es lange glänzende Nadeln.

Bemerkenswerth ist die Entstehung der gleichen Verbindung (in reichlicher Menge) durch Destillation von phosphorsaurem Phenyl mit neutralem oder bas. salicylsaurem Kali oder Natron; daneben bildet sich Phenylbenzoësäure. — Auch aus chlorsalylsaurem Natron wird das Keton durch trockne Destillation erzeugt.

Nach seinem chemischen Verhalten ist dasselbe von dem isomeren Keton (s. weiter unten) ganz verschieden. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt ersteres bei 160° vollständig in die von Merz und Weith Methylendiphenyloxyd genannte Verbindung: $C_{13}H_{10}O$, deren Verhalten zu Fünffach-Chlorphosphor die von M. und W. für dieselbe angenommene chemische Constitution einigermaassen in Frage stellt.

Schmelzendes Kali zersetzt das Keton, wie auch M. und W. beobachtet haben, in Phenol und Salicylsäure. — Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) verwandelt dasselbe wesentlich in eine gut krystallisirende, bei 199° schmelzende Verbindung: $C_{26}H_{18}O_3$, welche also aus 2 Mol. des Ketons durch Zutreten von 2 At. Wasserstoff und Eliminiren eines At. Sauerstoff hervorgegangen ist. — Brom, Salpetersäure, sowie Schwefelsäure erzeugen Substitutionsderivate des Ketons.

II. Isomeres Keton $(C_{12}H_8O)CO$ vom Schmelzpunkt 91°.

Diese, in Alkalien lösliche Verbindung entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron, sowie auf Salicylsäureäther. — Worauf die Isomerie derselben mit jenem Keton beruht, ist noch nicht genügend festgestellt. Gegen Kalihydrat, sowie Jodwasserstoff verhält sich diese Verbindung weit beständiger, als jene. Aetzkalk dagegen, welcher auf das bei 170° schmelzende Keton kaum reagirt, zersetzt die bei 91° schmelzende Verbindung in Diphenylenoxyd und Diphenylketon.

Natriumamalgam scheint dieselbe nicht zu verändern. — Brom und concentrirte Schwefelsäure erzeugen daraus Substitutionsproducte. — Rothe rauchende Salpetersäure wirkt nitrirend unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure.

Die Versuche mit neutralem salicylsauren Kali und Phosphoroxychlorid, sowie solche mit den Salzen der Paraoxybenzoësäure, resp. der Oxybenzoësäure, sind noch nicht abgeschlossen. — Der Bericht über diese Versuche, sowie die Details der im Obigen skizzirten Arbeit bleiben einer ausführlichen Abhandlung vorbehalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Februar 1881.

Darstellung von Sulfurylchlorid;

vorläufige Mittheilung

von

Hans Schulze.

Beim Studium der interessanten, aber anscheinend wenig beachteten Eigenschaft des Camphers, gewisse Gase und insbesondere schweflige Säure in reichlicher Menge zu absorbiren, beobachtete ich, dass die flüssige Mischung von Campher und schwefliger Säure beim Behandeln mit freiem Chlor Sulfurylchlorid liefert, und dass die entstandene Lösung des fast unverändert bleibenden Camphers im Sulfurylchlorid durch abwechselndes Einleiten von schwefliger Säure und von Chlor unter gleichzeitiger Abkühlung die Gewinnung weiterer und fast beliebiger Mengen des Chlorids gestattet. Ich habe bereits beträchtliche Mengen (gegen 800 Grm.) Sulfurylchlorid nach dieser bequemsten aller bisher vorgeschlagenen Methoden dargestellt und beabsichtige ein tieferes Studium des theoretisch interessanten Processes.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

Erwiderung auf ein Monitum;

von

F. Beilstein.

Hr. Kolbe macht mir[1]) den Vorwurf, ich hätte in meinem „Handbuche der organischen Chemie“ seine Untersuchungen über Elektrolyse organischer Säuren übergangen. Dieser Vorwurf ist ungerecht; Hrn. Kolbe's Beobachtungen sind sämmtlich im speciellen Theile niedergelegt. Jeder, der den allgemeinen Theil meines Werkes etwas aufmerksam durchgesehen, wird bemerkt haben, dass ich in der Einleitung mich bemüht habe, alle allgemeinen Folgerungen zusammen zu stellen. Kekulé ist der Erste gewesen, welcher die vereinzelten Beobachtungen über Elektrolyse durch eine Formel ausgedrückt hat; ihm ist Bourgoin gefolgt. Offenbar konnte nur über diese zwei Forscher in der Einleitung gesprochen werden; alles Detail der Beobachtung gehörte ausschliesslich in den speciellen Theil.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 208.

[2]) Obige Erwiderung, welche ich auf Wunsch des Autors hier veröffentliche, acceptire ich als Entschuldigung und Versuch der Rechtfertigung, obschon ich die Motivirung durchaus nicht für stichhaltig erachte. — Nachdem Obiges bereits abgesetzt war, ist mir auch das zweite Heft von Beilstein's Handbuch zu Gesicht gekommen. Ich sehe daraus, dass Beilstein's Angabe, meine Beobachtungen seien sämmtlich im speciellen Theile niedergelegt, auch nicht richtig ist. Bei der Valeriansäure ist der Zersetzung durch den galvanischen Strom nicht gedacht. — Von der Essigsäure sind alle möglichen Bildungsweisen mitgetheilt, die aus Cyanmethyl nicht. — Bei der Propionsäure ist ihre Darstellung aus Cyanäthyl angegeben und sind verschiedene Autoren citirt; dass Frankland und ich diese Darstellungsmethode, wie auch die der Capronsäure aus Cyanamyl, entdeckt und beschrieben haben, ist verschwiegen etc. H. K.

Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie;

von

H. Kolbe.

II.

(Fortsetzung der S. 323 abgebrochenen Abhandlung.)

Wer dem Entwicklungsgange der Chemie seit Dumas' Entdeckung der Chloressigsäure gefolgt ist, weiss, dass, nächst Dumas, Gerhardt sich von Berzelius' Radikaltheorie lossagte, weil jene Entdeckung mit den Grundsätzen der letzteren in einem Punkte unvereinbar war, und dass Gerhardt, an der anatomisch-physiologischen Fortentwickelung der Chemie — welche die auf Erforschung der Constitution der chemischen Verbindungen in Berzelius' Sinne gerichteten Untersuchungen von Berzelius, Liebig, Wöhler, Bunsen und von Hofmann anstrebten, wozu Gerhardt ganz und gar der Sinn und wohl auch die Begabung fehlte — nicht Theil nehmend, die Classificirung als Hauptaufgabe der Chemie proclamirte, und damit die Chemie zu einer descriptiven Disciplin degradirte, zu derselben Zeit, wo die bis dahin descriptiven Wissenschaften anfingen, der physiologischen Behandlung theilhaftig zu werden.

Der classificirenden Typentheorie Gerhardt's und Kekulé's folgte später auf Grundlage der von mir und meinen Schülern gewonnenen Resultate und Anschauungen, die papierne Chemie, welche sich Structurchemie nennt, deren zahlreiche Jünger, auf dem Papier Zeichen und Bilder malend, vermeinen, damit von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül Einsicht zu gewinnen. Auch sie hat die Chemie kaum einen Schritt vorwärts gebracht, ist vielmehr selbst ein Rückschritt zur alten Naturphilosophie.

Ich bin den entgegengesetzten Weg gegangen, und habe von Anfang an die Radikaltheorie, welche lange eine zuver-

lässige Führerin gewesen war, auszubilden und zu vervollständigen gesucht, was mir nach frühzeitigem Abstreifen der vorgefassten Meinung von der Unveränderlichkeit der Radikale und der Vorstellung, dass Sauerstoff nicht Bestandtheil eines Radikals sein könne, über Erwarten gelungen ist.

Ich gebe hier eine historische Uebersicht über den Entwicklungsgang meiner chemischen Ansichten vom Jahre 1845 an, wo ich zum ersten Male an unseren wissenschaftlichen Arbeiten Theil nahm. In eben diesem Jahre veröffentlichte ich meine Arbeit über die aus dem sog. schwefligsauren Chlorkohlenstoff abgeleiteten Verbindungen, die Trichlor- und die Methylunterschwefelsäure (mit den intermediären Gliedern), deren Zusammensetzung die von Berzelius über die Trichloressigsäure und Essigsäure ausgesprochene Hypothese zu unterstützen geeignet schienen, dass sie mit Chlorkohlenstoff: C_2Cl_3 und mit Methyl gepaarte Oxalsäure seien.

Diese Hypothese forderte zu dem Versuche auf, aus der Essigsäure das darin supponirte Methyl zu isoliren, andererseits die Essigsäure aus einer Methylverbindung darzustellen. Ersteres erreichte ich durch die Elektrolyse des essigsauren Kalis, letzteres gelang Frankland und mir durch Erhitzen von Cyanmethyl mit Alkalien.

Nachdem hierdurch die Zweifel daran beseitigt schienen, dass Methyl Bestandtheil der Essigsäure ist, legte die Erfahrung, dass das Kakodyloxyd aus einem essigsauren Salze entsteht, so wie die, dass aus einer der Kakodylverbindungen unter günstigen Umständen Chlormethyl gebildet wird, den Gedanken nahe, dass auch das Kakodyl eine Methylverbindung sei, und schon im Jahre 1848 behandelte ich (s. S. 316) das Kakodyl als Dimethylarsen. Diese Vorstellung in Verbindung mit der Erkenntniss, dass die Hypothese von den gepaarten Oxalsäuren vielen Thatsachen nicht anzupassen ist, veranlasste mich, schon in demselben Jahre, 1848, letztere Hypothese aufzugeben und in der Essigsäure ein dem Kakodyl ähnlich constituirtes, gepaartes Kohlenstoffradikal anzunehmen von der Zusammensetzung $(C_2H_3)C_2$.

Ich habe diese Vorstellung zugleich mit ihrer Motivirung zuerst im Handwörterbuche der Chemie 1848, Bd. 3, 442 ff.

im Artikel: „Gepaarte Verbindungen“ veröffentlicht[1]), und ebendaselbst als weitere Folgerung die Meinung ausgesprochen, dass auch die bis dahin als Methyl- und Aethyl-Unterschwefelsäuren aufgefassten beiden Säuren, Oxyde von Zweifach-Schwefelmethyl und Zweifach-Schwefeläthyl seien. — Wir haben später bekanntlich gelernt, die beiden Säuren aus diesen Schwefelverbindungen durch Oxydirung mittelst Salpetersäure direct darzustellen.

Ich habe jene Auffassung **1849** im Handwörterbuche der Chemie, Supplementband S. 6 ff. im Artikel: Acetyl und S. 11 im Artikel: secundäre Acetylradikale, später, **1850**, in L. A. **75**, 211 ff. und **76**, 1 ff. ausführlicher dargelegt, und daselbst besonders auch die Frage nach der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radikale eingehend erörtert, mit folgenden Worten:

L. A. **75**, 212; **1850**: „Sind diese zusammengesetzten „Radikale aus unveränderlichen Atomgruppen gebil„det, oder können innerhalb derselben Substitutionen des „Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure „etc. ohne Störung des chemischen Gleichgewichts vor „sich gehen?“

S. 213: „Es steht wohl ausser allem Zweifel, dass die „Radikaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr aus„reicht, die unzähligen, durch sog. Substitution hervor„gebrachten Metamorphosen der organischen Verbindungen „auf eine angemessene Weise zu erklären, und dass wir „beim längeren Festhalten an der Unveränderlichkeit der

[1]) Wurtz scheint diese beiden Artikel nicht gekannt zu haben als er im Jahre 1850 am Schlusse seiner grossen Arbeit über organische Ammoniake (Ann. chim. phys. [3] Bd. **30**, S. 501), wo er meine Hypothese über die Constitution der fetten Säuren und meine Begründung derselben eingehend bespricht, sagt, dass ich jene Säuren für gepaarte Oxalsäure ansehe. Ich hatte damals diese Vorstellung schon zwei Jahre zuvor aufgegeben. — Er hat das aber sicher gewusst, als er 7 Jahre später, nachdem ich meine 1848 corrigirte Auffassung von der Constitution der fetten Säuren an verschiedenen anderen Stellen deutlich dargethan hatte, mir immer noch meine ursprüngliche Hypothese, sie seien gepaarte Oxalsäuren, unterschiebt (vergl. S. 314).

„zusammengesetzten Radikale den eben durch die Radi-
„kaltheorie gewonnenen sicheren Boden immer mehr ver-
„lieren. Die Thatsachen drängen uns vielmehr im gegen-
„wärtigen Augenblicke fast gewaltsam zu der Ansicht
„hin, dass die organischen Radikale veränderliche Atom-
„gruppen sind, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure
„etc. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten
„können, wobei die moleculare Gruppirung ihrer Atome
„unverändert bleibt, und dass dadurch secundäre Radikale
„entstehen, welche zum Theil noch mit ähnlichen Eigen-
„schaften wie die primären begabt sind.“

S. 216: „Wenn wir an der Unveränderlichkeit der orga-
„nischen Radikale weniger streng festhalten, so bietet sich
„noch eine andere .... Hypothese über die chemische
„Constitution der Essigsäure wie der Acetylverbindungen
„überhaupt dar, ... nämlich die Hypothese, dass in den
„Acetylverbindungen ein Acetylradikal wirklich existirt,
„dass dieses jedoch nicht wie bisher als ein aus 4 Aeq.
„Kohlenstoff (C = 6) und 3 Aeq. Wasserstoff bestehender
„Atomcomplex gedacht werden darf, dessen vier Kohlen-
„stoffäquivalente gleiche Functionen besitzen, dass es viel-
„mehr aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen
„Paarling zusammengesetzt ist: Acetyl = $(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2$, worin
„C_2 ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandt-
„schaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors u. s. w. darbietet.“

S. 225: „Ein Blick auf obige Zusammensetzung“ (der Reihe der fetten Säuren) „zeigt, dass die Radikale der
„fetten Säuren als Paarlinge die Radikale der Alkohole
„enthalten.“ .... „Unter den Radikalen der fetten Säuren
„steht das Formyl gewisser Maassen isolirt da, indem es
„das einzige ist, dessen Paarling keinen Kohlenstoff ent-
„hält etc.“ (Vergl. S. 313).

Bd. 76, 66; (1850): „Endlich habe ich zwei Classen
„organischer Radikale unterscheiden zu müssen geglaubt,
„die eigentlichen Wiederholungen (Analoge) des Wasser-
„stoffs (die sog. Aetherradikale) und die gepaarten Ra-
„dikale, worin jene als Paarlinge z. B. von C_2 As, Sb,
„Sn etc. fungiren.“

In demselben Bande, S. 70 habe ich zugleich auch der Frage gedacht, ob Sauerstoff Bestandtheil eines Radikals sein könne, mit folgenden Worten:

„Durch die Begründung der Hypothese, dass inner„halb der zusammengesetzten Radikale Substitutionen des „Wasserstoffs durch Chlor, Untersalpetersäure etc. Statt „finden, ist zugleich die andere Frage erledigt, ob Sauer„stoff den Bestandtheil eines Radikals ausmachen könne. „Bei der Nitrobenzoësäure und Nitrophenylsäure ist es „leicht, sich über die Form, in welcher der Sauerstoff in „den Radikalen derselben enthalten ist, Rechenschaft zu „geben, in vielen anderen Fällen, wie beim Anisyl, Sali„cyl, sind wir dazu noch nicht im Stande, und müssen „uns daher vorerst mit der Feststellung der blossen That„sache begnügen. Wahrscheinlich sind dieselben eben„falls secundäre Radikale, welche sich bis jetzt auf die „primären nicht haben zurückführen lassen."

In eben dieser Abhandlung (**76**, 57 ff.; **1850**) habe ich zum ersten Male über die Constitution der Bernsteinsäure und anderer zweibasischer Säuren mich ausgesprochen, sie als gepaarte Oxalsäuren markirt, und damit die erste Grundlage gewonnen für die heute gültige Vorstellung von der Constitution dieser Säuren, welche ich, dabei zugleich auf Hofmann's folgenreiche Entdeckung der Di- und Triamine fussend, 1858 in meinem Lehrbuche der organischen Chemie Bd. 1, 748 ausführlich dargelegt habe.[1])

Von weittragendster Bedeutung für die Fortentwickelung der organischen Chemie und zugleich für die Befestigung

[1]) Kekulé sagt in der im Juli 1859 erschienenen ersten Lieferung seines Lehrbuches, also ein Jahr später, als ich die Bernsteinsäure als Aethylendicarbonsäure signalisirt hatte, S. 57: „für die Bernsteinsäure nimmt ein Theil der Chemiker die Molecularformel halb so gross an, als die anderen. Wenn Kekulé mich dabei im Auge gehabt hat, der ich nach Berzelius am längsten an der Ansicht festgehalten habe, dass Oxalsäure, Bernsteinsäure etc. einbasische Säuren seien, so ist das undankbar von ihm, da ich schon das Jahr zuvor ihn an obiger Stelle in meinem Lehrbuche gelehrt habe, wie die zweibasische Bernsteinsäure constituirt aufzufassen ist.

meiner damaligen Ansichten über die chemische Constitution der fetten Säuren, des Kakodyls u. s. w. waren Frankland's Untersuchungen über die Organometalle während der Jahre 1849 bis 1856 und die verwandten Arbeiten Löwig's und seiner Schüler, speciell über die organischen Antimonverbindungen.

Besonders wichtig von Frankland's Abhandlungen ist diejenige, welche er 1853 in L. A. 85, 329 veröffentlicht hat, die aber schon das Jahr zuvor vor der Royal Society in London gelesen war, — wichtig deshalb, weil er in derselben die aus den Ergebnissen aller seiner Arbeiten gezogenen Schlussfolgerungen niederlegt, welche der Grundstein sind von unseren heutigen Ansichten über die Sättigungscapacität d. i. Valenz der Elemente. Ich citire daraus folgende inhaltschwere Sätze (S. 367):

„Es ist wahr, dass das Kakodyl Kakodyloxyd und „Kakodylsäure bildet, wovon das erstere dem etwas hy„pothetischen Arsensuboxyd entspricht, welches indess, „falls es wirklich existirt, keinen bestimmten basischen „Charakter zu besitzen scheint; die letztere entspricht „allerdings der arsenigen Säure. Aber keine der Arsen„säure entsprechende Verbindung lässt sich darstellen, „und doch kann man zur Erklärung dieses Umstandes „nicht geltend machen, dass die Kakodylsäure durch „kräftige Oxydationsmittel, wie sie zu höherer Oxydation „nothwendig seien, zerstört werde; concentrirte Salpeter„säure kann über Kakodylsäure destillirt werden, ohne „dass die letztere im mindesten oxydirt oder zersetzt „wird. Dieselbe Anomalie zeigt sich, und noch hervor„stechender, bei dem Stannäthyl, welches sich, wenn wir „es als gepaartes Radikal betrachten wollten, mit Sauer„stoff in wenigstens zwei Verhältnissen vereinigen müsste, „um dem Zinnoxydul und dem Zinnoxyd entsprechende „Verbindungen zu bilden; Stannäthyl oxydirt sich, der „Einwirkung der Luft ausgesetzt, leicht und wird zu rei„nem Oxydul, aber diese Verbindung zeigt Nichts von „dem mächtigen Bestreben, mit einem weiteren Aequi-

„valent Sauerstoff sich zu vereinigen, welches für Zinn-
„oxydul so charakteristisch ist; ja sie kann sogar mit
„verdünnter Salpetersäure gekocht werden, ohne irgend
„höhere Oxydation zu zeigen. Es ist mir nicht geglückt,
„irgend ein höheres Oxyd als das oben beschriebene her-
„vorzubringen; nur wenn die Atomgruppe gänzlich aus-
„einander gebrochen und das Aethyl davon getrennt wird,
„kann das Zinn mit einem weiteren Aequivalent Sauer-
„stoff vereinigt werden. Auch Stibäthyl vereinigt sich
„mit nicht mehr und mit nicht weniger als 2 Aequiva-
„lenten Sauerstoff, Schwefel, Jod u. a., und diese Ver-
„bindungen entsprechen in keiner Weise den von dem
„einfachen Metall Antimon gebildeten.

„Betrachtet man die Formeln der unorganischen che-
„mischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberfläch-
„lichen Beobachter die im Allgemeinen herrschende Sym-
„metrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbin-
„dungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen
„zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu
„bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Ele-
„mente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen
„wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge
„geleistet.... Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ur-
„sache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der
„Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben an-
„geführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Ten-
„denz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und
„dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben
„genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zu-
„tretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen
„Charakter derselben, befriedigt wird.

S. 371: „.... Das Stibäthin giebt uns somit ein be-
„merkenswerthes Beispiel für die oben erwähnte Gesetz-
„mässigkeit der Verbindungen nach symmetrischen For-
„meln, und zeigt, dass die Bildung einer **fünfatomigen**
„**Gruppe** aus einer, welche drei Atome enthält, bewirkt
„werden kann durch die Aneignung von zwei Atomen,
„die gleichen oder entgegengesetzten Charakter haben

„können.“ — (Die zwei Worte: „fünfatomigen Gruppe“ sind in Frankland's Abhandlung nicht, wie hier, mit fetter Schrift gedruckt.)

Die in obigen Sätzen von Frankland ausgesprocheneu Ideen, auf welche ihn exacte Versuche und wohl überlegte Abwägungen ihrer Ergebnisse führten, sind der Kern, aus welchem unsere heutigen Vorstellungen von der Sättigungscapacität (Atomigkeit, Werthigkeit, Valenz) der elementaren Atome wie der zusammengesetzten Radikale sich entwickelt haben.

So grosse Mühe auch Kekulé sich gegeben hat, als Schöpfer dieser Idee zu gelten (L. A. 104, 129; 1857 — 106, 129 ff.; 1858. — Zeitschrift für Chemie 7, 689; 1864), so bleibt doch die Geschichte der Chemie und das Studium der Quellen mächtig genug, ihm die geborgten fremden Federn abzunehmen und den Thatbestand klarzulegen. Niemand hat ein Anrecht darauf als Frankland, und wenn ich selbst gleich nachher den Kohlenstoff in den meisten seiner Verbindungen als vierwerthiges Element annahm (ohne gerade das Wort „vierwerthig“ zu gebrauchen), so waren es allein jene Gesetzmässigkeiten, auf welche Frankland zuerst aufmerksam gemacht hat, die mich die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms (oder des Doppelatoms Kohlenstoff, wie man denselben damals ansah) erkennen, und allen meinen weiteren Untersuchungen zu Grunde legen liessen.

Frankland's und meine Ansprüche daran, zuerst erkannt und festgehalten zu haben, dass der Kohlenstoff in der grossen Mehrzahl seiner Verbindungen ebenso als vierwerthiges Element fungire, wie Frankland vom Arsen und Antimon nachgewiesen hat, dass diese und die verwandten Elemente in ihren Verbindungen als drei- und als fünfwerthige einfache Radikale enthalten sind, haben Kekulé beunruhigt und der Art erregt, dass er (an den S. 375 und 376 bezeichneten Stellen) der Versuchung nicht hat widerstehen können, anfangs behutsam, hernach, da ich keinen Widerspruch erhob, weil mir Prioritätsstreitigkeiten von jeher widerwärtig gewesen sind, immer dreister sich das Ansehen zu geben,

als sei die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zuerst von ihm erkannt, mit solchem Erfolge, dass gegenwärtig die Mehrzahl der Chemiker dieser Versicherung Kekulé's Glauben schenkt.

Meines Wissens der Einzige, welcher, mit dem Sachverhalt vertraut, Kekulé's Usurpation öffentlich zurückgewiesen hat, ist Ad. Claus. Derselbe citirt 1871 im Journal für praktische Chemie, Neue Folge, Bd. 3, S. 267, aus seinen im Jahre 1866 in den Berichten der naturforschenden Gesellschaft in Freiburg Bd. 4, S. 134 publicirten Mittheilungen folgende Stelle:

„Was hier Kekulé zuerst ausgesprochen hat, das ist „von Kolbe in allen seinen Betrachtungen bei der Auf„stellung seiner Formeln schon lange vorher zu Grunde „gelegt worden, und wenn auch z. B. das Gesetz von der „Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs von ihm nicht früher „in directen Worten zusammengefasst ist, so gebührt ihm „doch jedenfalls das Verdienst, derartigen Betrachtungen, „wie sie jetzt mehr und mehr in der Chemie zur Aner„kennung und Anwendung gelangen, zuerst für die che„mische Forschung zugängig gemacht und eingeführt zu „haben."

Kekulé's Verdienst um jene Sache besteht darin, dass er für die von uns längst erkannte Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs eine andere Bezeichnung gebrauchte. Was Frankland „Sättigungscapacität" der Elemente nannte, hiess Kekulé die Atomigkeit, und selbst diese Bezeichnung stammt nicht von ihm her. Schon vor ihm hat Frankland an der oben S. 359 wiedergegebenen Stelle das Wort „fünfatomig" gebraucht, so dass von der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs für Kekulé Nichts übrig bleibt, als der Vorwurf der Usurpation.[1])

[1]) Auch Ladenburg in der Entwicklungsgeschichte der Chemie etc. 1869, welcher sonst geneigt ist, Mitscherlich, Wurtz und Kekulé Verdienste zuzuschreiben, welche sie nicht besitzen, trägt Bedenken, Kekulé das erste Erkennen der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs zuzuschreiben. Er sagt S. 253: „Es kann sich daher nicht darum handeln zu discutiren, ob Kolbe nicht schon vor Kekulé die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs erkannt habe."

Zur Richtigstellung des Sachverhalts gebe ich hier noch einige darauf bezügliche Stellen aus meinem Lehrbuche der organischen Chemie und aus den Annalen der Chemie. — In dem ersten, 1854 erschienenen Hefte meines Lehrbuchs steht S. 22 folgender Satz:

„Auf eine höchst merkwürdige Beziehung hat vor „Kurzem zuerst Frankland aufmerksam gemacht, welche „zwischen der Zahl der von einem Elemente gebundenen „Paarlingsatome und der Sauerstoff-Chlor- etc. Atome „stattfindet, die von dem gepaarten Radikale als Maxi-„mum aufgenommen werden können. Beide ergänzen „sich nämlich zu derjenigen höchsten Zahl von Atomen, „womit das gepaarte Element im freien Zustande an „Sauerstoff, Chlor etc. sich zu vereinigen vermag. Das „Arsen z. B., dessen höchste Oxydationsstufe 5 At. Sauer-„stoff enthält, vermag, nachdem es sich, wie im Kakodyl, „mit 2 At. Methyl gepaart hat, im günstigsten Falle (als „Kakodylsäure) nur noch 3 At. Sauerstoff aufzunehmen. „Das Stibmethylium, aus 1 At. Antimon und 4 At. Methyl „bestehend, liefert keine der Antimonsäure oder dem „Antimonoxyd entsprechende Sauerstoffverbindung, son-„dern nur eine einzige Oxydationsstufe, welche blos 1 At. „Sauerstoff enthält. Die 4 At. Methyl scheinen 4 At. „Sauerstoff, welche die Antimonsäure mehr enthält, zu „ergänzen. Auch das Stannäthyl $(C_4H_5)^{\frown}Sn$ giebt kein „dem Zinnoxyd correspondirendes Oxyd (mit 2 At. Sauer-„stoff), vielmehr nur ein Oxydul.

„Frankland hat hieraus folgern zu dürfen geglaubt, „dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine „wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch „eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit „anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure „sei, welche 2 At. Methyl an der Stelle von 2 Atomen „Sauerstoff enthalte."

...„Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element „eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt" „(Kekulé würde hier das Wort Atomität gebraucht ha-„ben; auf das Wort kommt es nicht an, und das Wort

„Sättigungscapacität ist viel bezeichnender), „und dass „derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Auf- „nahme eines positiven Elementes, des Wasserstoffs, „Aethyls u. s. w., wie durch Verbindung mit einem nega- „tiven Element (Sauerstoff, Chlor) Genüge geleistet wer- „den kann."

In meiner **1857** in L. A. **101**, S. 257 veröffentlichten Abhandlung „über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren etc. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure" finden sich folgende, auf den in Rede stehenden Gegenstand bezügliche Stellen:

S. 257: „Im Jahre **1848** habe ich zuerst" (ausführlicher „**1850**, L. A. **75**, S. 211 ff.) „die Ansicht ausgesprochen, „dass in der Ameisensäure, Essigsäure und der fetten „Säuren überhaupt, gepaarte Radikale existiren, welche „zwei Atome Kohlenstoff als gemeinschaftlichen Bestand- „theil, andererseits 1 At. Wasserstoff oder Methyl, Aethyl, „überhaupt die Aetherradikale als Paarlinge von C_2 ent- „halten. Zu gleicher Zeit äusserte ich die Meinung, dass „auch das Kakodyl ein solches gepaartes Radikal sei, „nämlich aus 1 At. Arsen und 2 At. Methyl bestehe „$(C_2H_3)_2As$, dass ferner in der Methyl- und Aethyl- „dithionsäure gepaarte Schwefelradikale $(C_2H_3)S_2$ und „$(C_4H_5)S_2$ anzunehmen seien, und dass auch noch an- „dere Elemente, wie Selen, Phosphor und Antimon, fähig „sein möchten, ähnliche gepaarte Radikale zu bilden.

„Diese letzte Vermuthung hat sich im weitesten Um- „fange bestätigt. Fast unmittelbar folgte die Entdeckung „des Methyl- und Aethylzinks, des Aethylzinns u. s. w. „von Frankland, dann die des Methylantimons von „Löwig, später die des Aethyltellurs und Methylselens „von Wöhler u. a. m. — Dass diese organischen ge- „paarten Radikale eben die Constitution haben, wie ich „sie bei dem Acetyl supponire, erhellt insbesondere aus „ihrer Bildungsweise, da sie sich durch einfache oder „doppelte Zersetzung aus ihren näheren Bestandtheilen „unmittelbar zusammensetzen lassen. Wenn es gelänge, „auf analoge Weise durch Einwirkung von Jodmethyl auf

„das Kohleneisen FeC_2, ein Radikal von der Zusammen-
„setzung $(C_2H_3)C_2$ hervorzubringen, welches sich direct
„mit Sauerstoff zu Essigsäure vereinigte, so würde Nie-
„mand Bedenken tragen, dieses Radikal als das Acetyl-
„radikal anzusprechen, und das Acetyl dem Methylqueck-
„silber, Aethylzinn u. a. an die Seite zu stellen."

Wer die ernstliche Absicht hat, sich über den Entwickelungsgang dieses Theils der Chemie zu unterrichten, wird aus den mitgetheilten Stellen lernen, dass ich schon 1848, mehrere Jahre früher, ehe Frankland und ich selbst zur Erkenntniss der Sättigungscapacität (Atomität) der Elemente und zusammengesetzten Radikale gekommen war, den Kohlenstoff mit denjenigen Elementen: nämlich Schwefel, Arsen und dann weiter (in Voraussicht künftiger Entdeckungen) auch mit Selen, Phosphor und Antimon zusammenstellte, welche mit Methyl etc. gepaarte Radikale bilden, in denen jene ausschliesslich die Angriffspunkte für die Verwandtschaft des Sauerstoffs, Chlors etc. darbieten. Dass ich die Sättigungscapacität des Kohlenstoffs mit Frankland im Jahre 1857 richtig erkannt hatte, erhellt aus folgenden Stellen der letzt citirten Abhandlung (L. A. 101, 258 ff.):

„Inzwischen hat Frankland in einer seiner
„Abhandlungen einen Gedanken ausgesprochen,
„welcher, weiter ausgeführt, sehr fruchtbrin-
„gend zu werden verspricht, zunächst auch un-
„sere Ansichten über die chemische Constitution
„der fetten und analogen Säuren, Aldehyde,
„Acetone etc. in sehr interessanter Weise mo-
„dificiren wird. Frankland hat nämlich a. a. O.
„darauf aufmerksam gemacht, dass die organi-
„schen gepaarten Metallradikale für Sauerstoff,
„Chlor und ähnliche Elemente stets eine gerin-
„gere Sättigungscapacität haben, als die Me-
„talle im nicht gepaarten freien Zustande, und
„dass hier eine bestimmte Gesetzmässigkeit ob-
„walte."

.... „Die Zahl der Atome der negativen Elemente,
„womit sich ein gepaartes Radikal vereinigt, ist immer

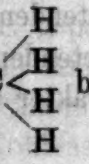
„abhängig von der Zahl der Atome der positiven Ele-
„mente, welche in jener Verbindung vorhanden sind.
„Beide, Sauerstoff und Methyl, z. B. in dem Kakodyl-
„oxyd und der Kakodylsäure, ergänzen sich in der Weise,
„dass ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoff-
„atomen in demjenigen Oxyd des Arsens (arsenige Säure
„und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Ka-
„kodylsäure die Analoga sind."

...„Frankland findet für jene merkwürdigen That-
„sachen eine Erklärung in der Annahme, dass die Affi-
„nität (Sättigungscapacität) z. B. des Antimons in der
„Antimonsäure, dem Triäthylantimonoxyd und Tetraäthyl-
„antimonoxyd, in dem Antimonoxyd und Triäthylantimon,
„so wie die des Zinns im Zinnoxyd und Aethylzinnoxyd,
„überhaupt die Sättigungscapacität der in ähnlicher Ver-
„bindungsweise auftretenden Elemente stets durch die-
„selbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf
„den chemischen Charakter derselben befriedigt werde."[1])

---

[1]) Mit dem thatsächlichen Inhalte jener herrlichen Entdeckung Frankland's völlig übereinstimmend, nahm ich 1854 in meinem Lehrbuche der organischen Chemie Bd. 1, S. 23 an dem Inhalte der letzten Worte Anstand, weil ich die (irrige) Meinung hegte, Frankland theile die einstige grundfalsche Ansicht von Dumas, dass die Rolle, welche ein Grundstoff in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben beruht, sondern auf dem Platze, welchen er in der Verbindung einnimmt. Ein brieflicher Austausch unserer Auffassungen lehrte mich bald erkennen, dass ich Frankland falsch verstanden hatte, und führte schnell völlige Uebereinstimmung unserer Ansichten herbei.

Ladenburg spricht sich über diesen Zwischenfall in seiner Entwickelungsgeschichte der Chemie S. 247 mit folgenden Worten aus: „Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwickelungsstufen zu folgen etc. etc." — Das ist eine von den vielen irrthümlichen Behauptungen in Ladenburg's Schrift, welche von oberflächlichem Quellenstudium und von dem Einflusse vorgefasster Meinungen ein, dem Buche wenig günstiges Zeugniss geben. Die Behauptung, es sei mir damals schwer geworden, Frankland in seinen neuesten Entwickelungsstufen zu folgen, ist aus der Luft gegriffen, unsere Ansichten gingen immer Hand in Hand, und jene einzige, kleine Meinungsverschiedenheit, durch irrthümliche Interpretation von Frank-

Wie in den vorhergehenden, so liegt ganz besonders in dem letzten Satze die Vorstellung und die klare Erkenntniss davon ausgesprochen, dass Frankland das Antimon im Antimonoxyd und im Triäthylantimon als dreiwerthiges, in der Antimonsäure, und im Triäthylantimonoxyd, als fünfwerthiges Element fungirend annimmt. Wenn Frankland damals nicht mit der heute üblichen Bezeichnungsweise das Antimon ein drei- resp. fünfwerthiges Element nennt, oder mit seiner Bezeichnungsweise nicht ausdrücklich bemerkt, die Sättigungscapacität des Antimons in jenen zwei Reihen von Verbindungen seien gleich drei resp. fünf, so hat er das, weil selbstverständliches und bekanntes Factum, für überflüssig erachtet, etwa ebenso wie ich es für überflüssig, allenfalls für chemische Kinder passend, halte, die von den heutigen Structurchemikern benutzten Striche zu gebrauchen, um z. B. mit dem Schema:  bildlich darzustellen, dass der Kohlenstoff im Methan als vierwerthiges Element fungirt.

Eben das ist auch die Ursache, dass ich in meinen früheren Abhandlungen es nicht für nöthig hielt, als Ausdruck meiner Auffassung, gerade die Worte zu gebrauchen: der Kohlenstoff fungire in den organischen Verbindungen (mit wenigen Ausnahmen) als vierwerthiges Element, oder, um mich des Frankland'schen Ausdrucks zu bedienen, seine Sättigungscapacität sei gleich vier. Auch Hofmann hat meines Wissens nie, weder früher noch später, gesagt, oder besonders hervorgehoben, dass der Stickstoff in seinen organischen Ammoniaken als dreiwerthiges und in den organischen Ammoniumverbindungen als fünfwerthiges Element fungire, eben weil sich das von selbst verstand, und nicht besonders ausgesprochen zu werden verdiente.

---

land's Worten meinerseits entstanden, war nach Auswechselung von ein paar Briefen beseitigt.

Wer meine Abhandlungen aus jener Zeit, z. B. diejenige, welcher ich die letzten Stellen entnommen habe, mit einiger Aufmerksamkeit liest, kann gar nicht in Zweifel darüber sein, dass ich den Kohlenstoff in allen den Verbindungen, welche ich damals gepaarte Kohlenstoffverbindungen nannte, ebenso als vierwerthiges Element betrachtete, wie Frankland das Antimon und Arsen und wie Hofmann den Stickstoff als drei- resp. fünfwerthige Elemente ansah. Dass der Kohlenstoff in der Essigsäure, worin er mit einem Atom Methyl gepaart angesehen wurde, nur noch drei Atome Sauerstoff (O = 8) zu binden vermag, und dass er im Aldehyd, worin er neben dem Atom Methyl noch ein Atom Wasserstoff gebunden enthält, gleichfalls im Aceton, worin zwei Atome Methyl damit verbunden sind, nur noch zwei Atome Sauerstoff aufnehmen kann, ist doch handgreiflich die Folge davon, dass er eben in diesen Verbindungen als vierwerthiges Element fungirt, dass seine Sättigungscapacität gleich vier ist.

Dass ich bereits im Jahre 1857 die organischen Kohlenstoffverbindungen in diesem Sinne auffasste und sie damals schon mit der Zusammensetzung der Kohlensäure C_2O_4 verglich, dürfte denen, welche zu jener Zeit selbstthätig an der Entwickelung der Chemie Theil genommen, und welche ohne Voreingenommenheit Frankland's und meine Arbeiten studirt haben, bekannt sein. Um solchen, welche diese Abhandlungen nicht kennen, und denen sie heute, wo man nur die leichte, um nicht zu sagen die seichte, chemische Lectüre schmackhaft findet, schwer verständlich sind, die Kenntnissnahme davon zu erleichtern, theile ich hier aus jener Abhandlung (L. A. 1857, Bd. 101, S. 262 ff.) folgende weitere Sätze mit:

„Die obigen Betrachtungen leiteten uns (Frankland „und mich) auf den Gedanken, dass in ähnlicher Weise „auch bei der Kohlensäure einzelne Sauerstoffatome durch „Wasserstoff und Aetherradikale möchten substituirt wer„den können. Denkt man sich in C_2O_4 zunächst ein „Atom Sauerstoff gegen Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. f. „ausgetauscht, so resultiren die fetten Säuren. Ebenso

„lassen sich auch die Säuren der Reihe: $HO.C_xH_{x-3}O_3$
„(Acrylsäure u. s. w.), ferner die sog. aromatischen Säuren
„(Benzoësäure u. s. w.) und andere einbasische Säuren von
„analoger Zusammensetzung auf die Kohlensäure zurück-
„führen. Die Frage, ob die bezeichneten Säuren zur Kohlen-
„säure wirklich in der nämlichen Beziehung stehen, wie
„die Methyldithionsäure zur Schwefelsäure, die Kakodyl-
„säure zur Arsensäure oder das Aethylzinnoxyd zum
„Zinnoxyd, ist in der That wichtig genug, um einer sorg-
„fältigen Prüfung unterzogen zu werden.

„Wenn schon die Masse bekannter Thatsachen, welche
„hinsichtlich der Bildungsweise und des chemischen Ver-
„haltens der fetten und aromatischen Säuren vorliegen,
„ein überaus günstiges Zeugniss für jene Ansicht ablegen,
„so halten wir doch den Beweis ihrer Richtigkeit erst
„dann gegeben, wenn es gelingt, diese Säuren direct aus
„Kohlensäure zu erzeugen.[1]) In dieser Richtung bewegen
„sich die Versuche über die Bildung organischer Verbin-
„dungen aus Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd, Schwefel-
„kohlenstoff und anderen einfacher unorganischer Sub-
„stanzen, mit deren Ausführung wir seit geraumer Zeit
„beschäftigt sind, und deren Resultate wir bald hoffen
„mittheilen zu können."

....S. 264: „Wir sind der Ansicht, dass in der Koh-
„lensäure C_2O_4 noch ein zweites Sauerstoffatom durch
„positive Radikale substituirt werden kann, wodurch dann,
„nachdem in Folge der Vertretung des ersten Sauerstoff-
„atoms die zweibasische Kohlensäure bereits zu einer
„einbasischen Säure geworden ist, ein indifferenter Kör-
„per entsteht. Ist das, das zweite Sauerstoffatom substi-
„tuirende Element Wasserstoff, so resultirt ein Aldehyd,
„ist dasselbe, wie das erste, ein Aetherradikal, so geht
„aus der Kohlensäure ein Aceton hervor.

„Es deriviren aus der zweibasischen:
„$2HO.C_2O_4$ Carbonsäure (Kohlensäure):

---

[1]) Bekanntlich ist das sehr bald, zuerst von Wanklyn, geschehen, gleich nachher auf anderem Wege auch uns geglückt.

Einbasische Säuren.	Aldehyde.	Acetone.
$\underbrace{HO.(C_2H_3)C_2O_3}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}$
Methylcarbonsäure (Essigsäure)	Methylhydrocarbonoxyd (Aldehyd)	Dimethylcarbonoxyd (Aceton)
$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)C_2O_3}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}C_2O_2}$
Phenylcarbonsäure (Benzoësäure)	Phenylhydrocarbonoxyd (Benzoylwasserstoff)	Diphenylcarbonoxyd (Benzophenon)
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

.... S. 265: „Die obigen Betrachtungen führen zu der „weiteren Frage, ob in der Kohlensäure C_2O_4, nachdem „bereits zwei Sauerstoffatome durch positive Radikale „substituirt sind, nicht auch noch ein drittes Sauerstoff-„atom eine gleiche Substitution erfahren könne. Wenn „diese Annahme statthaft ist, so würden sich auch die „Aether und Alkohole einfach auf Kohlensäure zurück-„führen lassen."

Auch diese Voraussage hat sehr bald nachher Bestätigung erhalten.

Noch präciser habe ich jene meine Vorstellungen ausgesprochen: in der Ende 1857 ausgegebenen Doppellieferung 6 und 7 meines Lehrbuchs der organischen Chemie Bd. 1, 567 ff. in dem Capitel „Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Alkohole, Acetone, Aldehyde und der zugehörigen Säuren," wie folgt:

S. 567: „Ich hebe hier zum richtigen Verständniss „... ausdrücklich hervor, dass man sich in jener Formel „der Essigsäure (Methylcarbonsäure: $(C_2H_3)C_2O_3.HO$) „die mit 1 At. Methyl gepaarten 2 At. Kohlenstoff, welche „ich mit dem Namen Carbonyl bezeichnen will, in der-„selben Verbindungsweise zu denken hat, wie das mit „zwei Atomen Methyl gepaarte Arsenik in der Dimethyl-„arsensäure $(C_2H_3)_2AsO_3.HO$ (Kakodylsäure), und dass „die Methylcarbonsäure zu der Kohlensäure,

„C_2O_4, in einem ähnlichen Verhältnisse steht,
„wie die Dimethylarsensäure zur Arsensäure."

Hier folgt S. 567 eine knappe, präcise Darlegung meiner Ansichten über die Constitution des Alkohols, Aldehyds, Acetons, so wie ich mir dieselben heute noch constituirt vorstelle, und S. 569 die erste Diagnose der secundären Alkohole.

Ein Vergleich der Zusammensetzungsweise einerseits des Alkohols, Aldehyds und der Essigsäure, mit Tetraäthylarsenoxydhydrat, Triäthylarsendioxyd und Diäthylarsensäure andererseits, welche S. 568 durch Formeln illustrirt ist, liess mich ebendaselbst noch Folgendes aussprechen:

„Das Carbonyl hat dort dieselbe Bedeutung, wie hier
„das Arsen. Wie bei diesen Arsenverbindungen die An-
„zahl der positiven Paarlingsatome die Zahl der Sauer-
„stoffatome jedesmal zu fünf ergänzt, so ist auch bei
„jenen Carbonylverbindungen die Zahl der Sauerstoff-
„atome von der der Paarlingsatome abhängig."

S. 575: „Wie die meisten anderen Elemente, und
„namentlich wie die Metalle, vereinigt sich das Carbonyl
„(C_2) mit Wasserstoff und den Aetherradikalen zu ge-
„paarten Radikalen, welche, gleich dem Carbonyl selbst,
„mit Sauerstoff und anderen negativen Elementen in ver-
„schiedenen Verhältnissen zusammentreten, jedoch stets
„so, dass sich in diesen Verbindungen die Zahl der po-
„sitiven Paarlingsatome und der negativen Atome zu der
„Zahl zwei oder zu vier ergänzen, so dass also die
„Verbindungen sich auf die Zusammensetzung des ...
„Kohlenoxyds (C_2O_2) oder der ... Kohlensäure (C_2O_4)
„zurückführen lassen."

An diesem Platze möge noch die Wiedergabe einiger Stellen aus der, das Jahr darauf 1858 erschienenen Doppellieferung 8 und 9 meines Lehrbuches Platz finden, wo derselbe Gegenstand und nahe verwandte Fragen behandelt sind, in dem Capitel: „Theoretische Betrachtungen über die Sättigungscapacität der einfachen und zusammengesetzten Radikale" mit folgenden Worten:

S. 742: „Viel interessanter und wichtiger ist die Un-
„tersuchung der anderen Frage, warum das Methyl ein-
„atomig, das Aethylen, wie das Kohlenoxyd zweiatomig,
„und das Acetyl“ (nämlich das sauerstofffreie: $C_2H_3C_2$)
„dreiatomig sind. Der Grund davon ist in der Sättigungs-
„capacität des Carbonylradikals zu suchen. Das Carbo-
„nyl, welches in der Kohlensäure mit 4 At. Sauerstoff
„verbunden ist, hat in dieser Verbindung denselben Werth,
„wie etwa 4 At. Wasserstoff, die eben erforderlich sind, um
„dieselbe Menge Sauerstoffatome zu sättigen, die in jener
„Kohlensäure durch 2 At. Kohlenstoff gesättigt werden.
„Das Carbonyl gilt also in der Kohlensäure eben so viel,
„als 4 At. Wasserstoff, oder da diese wiederum 4 At.
„Sauerstoff und Chlor äquivalent sind, eben so viel als
„4 At. Sauerstoff und Chlor, und es behält diesen Aequi-
„valentwerth überall bei, wo es aus der Kohlensäure oder
„einer analog zusammengesetzten Verbindung (Grubengas,
„vierfach Chlorkohlenstoff etc.) in andere Körper, z. B.
„als Substitut für Wasserstoff eingeführt wird. Das Car-
„bonyl der Kohlensäure ist 4 At. Wasserstoff äquivalent,
„d. h. vieratomig.

„In dem dreiatomigen Formyl HC_2 ist die Sätti-
„gungscapacität des Carbonyls durch die Vereinigung
„mit 1 At. Wasserstoff schon zu einem Viertheil be-
„friedigt, und da dieses Formyl als Carbonylverbindung
„seine eigene Sättigungscapacität allein dem darin vor-
„handenen Carbonyl verdankt, so kann es nur noch
„drei Viertel von der Sauerstoffmenge, die das Car-
„bonyl sättigt, aufnehmen; das Formyl stellt sich dem-
„nach als dreiatomiges Radikal dar; es ist 3 At. Was-
„serstoff oder Sauerstoff äquivalent. — Aus demselben
„Grunde müssen, wie die Erfahrung längst bestätigt hat,
„das Aethylen und das Kohlenoxyd (C_2O_2) zweiatomige,
„und das Methyl oder Acetoxyl einatomige Radikale
„sein.“

S. 743: „In ganz gleicher Weise existirt auch neben
„dem vieratomigen Carbonyl ein zweiatomiges Carbonyl
„und zwar in denjenigen Verbindungen, welche vom Koh-

„lenoxyd: C_2O_2 deriviren. Dasselbe Acetyl $(C_2H_3)C_2$, „welches wir oben als dreiatomiges Radikal kennen ge„lernt haben, ist einatomig in den vom Kohlenoxydtypus „abstammenden Verbindungen, oder mit anderen Worten, „gleich wie das Carbonyl bald mit zwei, und bald mit vier „Atomen Sauerstoff zusammentritt, so verbindet sich auch „das Acetyl bald mit einem und bald mit drei Sauer„stoffatomen. Dieses einatomige Acetyl scheint in der „Zimmtsäure als Substitut von 1 At. Wasserstoff ent„halten zu sein."

Ich bemerke beiläufig, dass die heutige Auffassung von der Constitution der Zimmtsäure jener Vorstellung sehr nahe kommt. Damals glaubte ich die Zimmtsäure als Vinyl-Phenylcarbonsäure auffassen zu sollen, jetzt betrachtet man sie als Phenyl-Vinylcarbonsäure. Ich gebrauche hier zur Erleichterung des Verständnisses absichtlich den Namen Vinyl für das damals von mir Acetyl genannte einwerthige Radikal: C_4H_3.

Bei derselben Gelegenheit, S. 744, sprach ich auch meine Ansicht über die Sättigung der Sauerstoffbasen durch Sauerstoffsäuren aus und definirte die neutralen Sauerstoffsalze mit folgenden Worten:

„Neutrale Sauerstoffsalze sind alle diejenigen, deren „Basis und Säure gleich viele ausserhalb der betreffenden „Radikale stehende Sauerstoffatome enthalten."

Ich citire diese Definition, welche damals, wo das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 8 angenommen wurde, vollkommen zutreffend war, besonders deshalb, weil Kekulé drei Jahre später (1861, L. A. 117, 129) eine Erklärung der Basicität der Säuren gegeben hat, welche mit der meinigen im Widerspruch steht, und welche höchst wunderbar lautet, dabei unverständlich und unzutreffend ist. Derselbe sagt nach einigen, eben so wenig verständlichen, einleitenden Bemerkungen:

„Die Basicität einer Säure ist unabhängig von der „Atomigkeit ihres Radikals und von der Atomigkeit der „Säure; sie ist unabhängig von der Gesammtzahl der

„typischen Wasserstoffatome; aber abhängig von der An-
„zahl der im Radikal enthaltenen Sauerstoffatome“!!

Das ist eine von den vielen Dicten, welche Kekulé mit mehr Uebermuth, als Ueberlegung in die Welt geschickt hat. Dieser Fiction zu Liebe hat er auf der Seite zuvor die Kohlensäure für eine zweiatomige, einbasische Säure erklärt. Wer so verfährt, dem darf man es auch schon weniger übel nehmen, wenn er nicht daran gedacht hat, dass die Salpetersäure NO_2OH, oder wie Kekulé schreibt: $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, zwei Sauerstoffatome im Radikal hat, und doch nur einbasisch ist, und dass die dreibasische Phosphorsäure: $\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ nur ein Sauerstoffatom im Radikal führt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich in demselben Capitel meines Lehrbuches (S. 749 im Jahre 1858) zuerst die Ansicht über die chemische Constitution der mehrbasischen Säuren ausgesprochen habe, welche seitdem allgemein gültig geblieben ist (vergl. S. 357) mit dem Unterschiede, dass man jetzt für Kohlenstoff und Sauerstoff doppelt so hohe Atomgewichte annimmt, welche Ansicht sich in der Formel: $(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2.2HO$ der Bernsteinsäure (Aethylendicarbonsäure) ausspricht.

Gleichzeitig mit jener Abhandlung über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, in demselben Bande von Liebig's Annalen (Bd. 101, S. 200), auch zu gleicher Zeit (December 1856) geschrieben, veröffentlichte Kekulé seine Arbeit über die Constitution des Knallquecksilbers, in welcher er nachwies, dass letzteres „die Hälfte seines Stickstoffs als NO_4, die andere Hälfte in Verbindung mit der Hälfte des Kohlenstoffs als Cyan“ enthält. „Ich schrieb,“ sagt er, „so das Knallquecksilber:

$$C_2(NO_4)(C_2N)Hg_2“,$$

und weiter: „diese Formel zeigt auf den ersten Blick, dass das Knallquecksilber in seiner Zusammensetzung die grösste

Analogie zeigt mit einer grossen Anzahl von bekannten Körpern, zu denen z. B. das Chloroform gehört: $C_2HClClCl$. Man könnte es betrachten als nitrirtes Chloroform, in welchem das Chlor zum Theil durch Cyan, zum Theil durch Quecksilber ersetzt ist. — Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gezählt werden:

C_2HHHH Sumpfgas
C_2HHHCl Chlormethyl etc.“
etc. etc.

„Indem ich,“ sagt Kekulé weiter, „die eben genannten Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche ich dieses Wort nicht im Sinne der Gerhardt'schen Unitätstheorie[1]), sondern in dem Sinne, in dem es zuerst von Dumas gelegentlich seiner folgereichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde. Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zu einander stehen etc.[1])

Kekulé hat, wie aus Obigem deutlich hervorgeht, damals entfernt nicht daran gedacht, das Knallquecksilber als Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs zu betrachten,

---

[1]) Bezeichnend für den Grad von Gewissenhaftigkeit, womit Ladenburg „Entwickelungsgeschichte der Chemie“ schreibt, ist seine Beurtheilung (S. 264) von Kekulé's Auffassung der Constitution des Knallquecksilbers. Kekulé schreibt (!) das Knallquecksilber so, wie oben berichtet, vergleicht seine Zusammensetzung ganz richtig mit der des Chloroforms, meint, man könne es als nitrirtes Chloroform betrachten, und fügt hinzu, zu diesem Typus könne auch das Sumpfgas gerechnet werden. Ladenburg berichtet, Kekulé habe das Knallquecksilber auf den Typus Sumpfgas bezogen, und will hiermit offenbar, was noch deutlicher aus den folgenden Sätzen von Ladenburg's Schrift hervorgeht, Kekulé das Verdienst vindiciren, den Typus Grubengas entdeckt und damit die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erkannt zu haben. — Ladenburg verschweigt, was Kekulé besonders betont, und was seine, Ladenburg's, Behauptung geradezu in's Wasser wirft, dass er das Wort Typus nicht in Gerhardt's Sinne, sondern in dem von Dumas gebrauche, dass er Dumas' „mechanischen Typus“ im Sinne gehabt habe. — Solcher Entstellungen des Thatsächlichen finden sich in Ladenburg's Schrift noch zahlreiche andere.

er verwahrt sich sogar ausdrücklich dagegen, dass er einen solchen Typus im Sinne Gerhardt's annehme. Erst $^3/_4$ Jahre später, wie aus seiner im August 1857 geschriebenen, Ende November 1857 in Liebig's Annalen Bd. 104, S. 129 veröffentlichten Abhandlung „über die sogenannten gepaarten Verbindungen" erhellt, ist ihm ein Licht aufgegangen, und er tritt, nachdem er sich in der kurzen Zwischenzeit zu Gerhardt's Typentheorie bekehrt hatte, S. 133 in der Note keck mit dem Ausspruche hervor: „Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen lässt, und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig."

Er ignorirt Alles, was Frankland über die Sättigungscapacität der Elemente überhaupt und ich speciell über die des Kohlenstoffs in den Jahren vorher veröffentlicht hatten. Er fühlt sich indessen auf diesem Felde noch so unsicher, dass er Bedenken trägt, jetzt schon den drei Gerhardt'schen Typen noch den Typus „Sumpfgas" hinzuzufügen.

Frankland hat zuerst mit klaren Worten nachgewiesen, dass die Elemente eine bestimmte und immer eine höchste Sättigungscapacität haben. Wie geschickt Kekulé es versteht, fremdes Eigenthum sich anzueignen, erhellt aus folgenden Worten. Er sagt L. A. 104, 133; 1857: „Die Zahl der mit Einem Atom (eines Elementes, oder wenn man bei zusammengesetzten Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radikals) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radikale) ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgrösse der Bestandtheile."

Wenn man in diesem Satze das Wort Basicität resp. Verwandtschaftsgrösse mit dem viel passenderen Worte: „Sättigungscapacität" vertauscht, welches Frankland gebraucht hat, so stimmt derselbe genau mit dem überein, was von Frankland lange zuvor ausgesprochen war. Dass er diese Vorstellung Frankland entlehnt hat, davon schweigt Kekulé's ganze Abhandlung. Der Kunstgriff, sich bei solchen, welche der Litteratur weniger genau folgen, das Ansehen zu geben, als sei man selbst der Schöpfer

fremder Ideen, ist sehr einfach: Man trübt das Wasser, in welchem man fischen will, dadurch, dass man fremde Dinge, hier Worte, und noch dazu so unpassende, wie „Basicität“ hineinwirft, und setzt die unbefangene, blinde Welt in Erstaunen über den Fang, den man gethan; oder noch einfacher, man giebt sich das Ansehen eigenen Fischens, geht statt dessen auf den Markt und kauft sich einen Fisch, den man dann zu Hause als selbst gefangen ausgiebt.

Kekulé war dabei indessen vorsichtig. Für den Fall, dass er bei Frankland oder mir wegen Annectirung unserer Ideen auf Widerspruch stossen würde, was damals, wie auch später, unterblieb, hat er sich behutsam den Rücken gedeckt durch die gleich in den Eingang seiner Abhandlung (S. 130) gestellte Bemerkung, dass das Nachfolgende, wenigstens zum grössten Theile, nicht Anspruch auf Originalität mache.

Auch in einer späteren Abhandlung vom Jahre 1858 (L. A. 106, S. 129 ff.), wo Kekulé schon dreister auftritt, und S. 153, unbefangen (als seine Entdeckung) den Satz ausspricht, dass die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist, und dass ihn dies zu der Ansicht führe, dass der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) sei, ohne zu erwähnen, dass ich dasselbe nur mit anderen Worten lange zuvor ausgesprochen hatte, sagt derselbe im Schlusssatze (S. 159) der Abhandlung, er glaube hervorheben zu müssen, dass er selbst auf Betrachtungen jener Art nur untergeordneten Werth lege.

Im Jahre 1864 (Zeitschrift für Chemie Bd. 7, S. 689) vindicirt Kekulé mit dürren Worten, aber selbst da immer noch etwas reservirt, sich das Verdienst, welches allein Frankland gebührt, den Begriff der Atomigkeit in die Chemie eingeführt zu haben. Kekulé spricht sich gelegentlich einer unerquicklichen, an Unklarheiten bei allen Theilen überreichen Discussion mit Wurtz und Naquet wie folgt aus: „Ich halte mich um so mehr für verpflichtet, mich an den Debatten zu betheiligen, als ich, wenn ich mich nicht täusche“ (Kekulé weiss, dass er sich täuscht) „derjenige bin, wel-

cher den Begriff der Atomigkeit der Elemente in die Chemie eingeführt hat.“[1])

Es ist für Kekulé's Wahrheitsliebe und Anstandsgefühl bezeichnend, dass er in dem, 19 Druckbogen füllenden allgemeinen Theile seines Lehrbuches jeden Quark, welchen Gerhardt vorgebracht hat, so wie das, was Wurtz und er selbst in die Welt geschickt haben, mit unsaglicher Breite reproducirt, dass er aber, wie von vielen anderen wichtigen Dingen, so auch von Frankland's Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente, einem der Hauptfundamente der heutigen Chemie — schweigt! — Natürlich: hätte Kekulé wahrheitsgetreu den Leser hiervon unterrichtet, so konnte er ja Frankland's Verdienst nicht mehr sich selbst aneignen, und nicht, wie er gethan (Zeitschrift für Chemie 7, 689) sagen: .... „als ich, wenn ich mich nicht täusche, derjenige bin, welcher den Begriff der Atomität der Elemente in die Chemie eingeführt hat.“

Ich habe bei dieser Gelegenheit zum ersten Male Veranlassung gehabt, Kekulé's Lehrbuch und besonders die Capitel historischen und theoretischen Inhalts, aufmerksam zu lesen. Bis dahin hatte ich, weil ich erkannte, dass ich nichts Nützliches daraus lernen konnte, dasselbe blos flüchtig durchblättert.

Ich bin erschrocken, zu sehen, wie planlos, undurchdacht und bis zur Unverständlichkeit schlecht stylisirt dieses Buch geschrieben ist, wie sehr es dem Verfasser an chemischer Einsicht gebricht, und wie derselbe im Verschweigen und in Entstellung der Wahrheit bis zur Fäl-

[1]) Kekulé's häufige Wiederholungen der Versicherung, dass von ihm der Begriff der Atomigkeit der Elemente in die Chemie eingeführt, und damit auch die Valenz der Radikale erklärt sei, haben den Erfolg gehabt, dass heute fast Jedermann diesen Versicherungen Glauben schenkt. — Auch mein Assistent, Dr. Ost, sagt in seiner eben erschienenen, vortrefflichen, neuen Bearbeitung von v. Gorup-Besanez' Lehrbuch der organischen Chemie, S. 28: „Diese verschiedene Valenz der Radikale wurde 1857 von Kekulé auf die Valenz der Atome zurückgeführt.“

schung derselben Unglaubliches geleistet hat. Ich werde später hierauf zurückkommen, und will hier nur noch bemerken, dass Kekulé, wie neuerdings in seiner bekannten Rectoratsrede, so früher schon in seinem Lehrbuche Seite für Seite die Richtigkeit meiner Wahrnehmung bestätigt, dass er unfähig ist, seine Gedanken logisch zu ordnen und correct wiederzugeben.

Der vorhin (S. 376) angezogene Schlusssatz von Kekulé's 1858 (L. A. Bd. 106) veröffentlichten Abhandlung, nachdem er sich der Typentheorie in die Arme geworfen hatte, giebt mir an dieser Stelle noch zu einigen erläuternden Bemerkungen Veranlassung. Dieser Satz lautet (S. 159):

„Schliesslich glaube ich noch hervorheben zu müssen, dass ich selbst auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indess in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact-wissenschaftlicher Principien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmässigkeits-Vorstellungen begnügen muss, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben, und weil deshalb ihre Anwendung vielleicht das Auffinden neuer Thatsachen vermitteln kann."

Es ist besonders der gesperrt gedruckte Passus, gegen den ich mich verwahre. Kekulé hat kein Recht, der damaligen Chemie Mangel an exact wissenschaftlichen Principien vorzuwerfen. Dieser Vorwurf trifft, und zwar mit vollem Rechte, die damalige Typentheorie und die Chemiker, welche nur noch mechanisch mit den Schablonen derselben zu operiren verstanden, also den, welcher jenen Satz geschrieben hat, selbst.

An exact wissenschaftlichen Principien fehlte es in der Chemie damals ebenso wenig, wie heute. Dieselben sind von Berzelius, von welchem die modernen Chemiker nichts wissen und nichts wissen mögen, in die Wissenschaft eingeführt, von Liebig und Wöhler stetig festgehalten, von Bunsen zunächst in seinen Arbeiten über Kakodylver-

bindungen, von Hofmann in seinen Untersuchungen über die organischen Ammoniake, sodann von Frankland und auch von mir weiter verfolgt und vervollkommnet. Ich mache heute noch Anspruch darauf, bei meinen Untersuchungen und meinen theoretischen Erwägungen auf dem Boden Berzelius'scher, exact wissenschaftlicher Principien zu stehen, welche es mir ermöglicht haben, die der exact wissenschaftlichen Principien entbehrenden Arbeiten von Kekulé, Wurtz u. A., wie schon S. 320 bemerkt, bis auf die neuere Zeit, zu interpretiren und ihren Inhalt den Verfassern zu erklären.

Dass diese Chemiker in ihren Auslassungen und Berichten über Entwickelung der Chemie das ignoriren, weil es ihnen unbequem ist, einzugestehen, dass sie von mir Belehrung haben annehmen müssen, da es ihnen an den echt wissenschaftlichen Principien mangelt, wie Kekulé selbst einräumt, ist begreiflich, aber deshalb doch nicht zu entschuldigen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien;

von

J. M. van Bemmelen.

(Schluss der S. 349 abgebrochenen Abhandlung.)

So Gorgeu[1]), wenn er durch Kohlensäure einen Niederschlag in Kaliumpermanganatlösung erhielt, und die Formel aufstellt: $5(MnO_2)K_2O$, oder aus Mangannitratlösung durch Chlorkalklösung: $5(MnO_2).CaO$. Bei diesen und bei allen folgenden Formeln muss man im Auge behalten, dass die Zahlen der Analyse sich nur diesen Formeln nähern,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **66**, 153 (1862).

und damit selten genügend übereinstimmen. Alder Wright[1]) bekommt beim Kochen des Peroxydhydrats mit Kalilösung, und Rammelsberg[2]) beim Glühen von Kaliumpermanganat und Auswaschen des Rückstandes Zahlen, die nicht weit von dieser Formel abliegen. (Alder Wright bekam $21\,MnO_2 . 4\,K_2O . 19\,H_2O$.) Wenn dagegen Jul. Post[3]) Rammelsberg's Methode folgte und mit Wasser auskochte, bekam er nur etwas mehr als den halben Kaligehalt von Rammelsberg. Post versuchte vergeblich die Manganite von der Zusammensetzung $5(MnO_2).MO$ zu bereiten. Er erhielt viel weniger Metalloxyd in der Verbindung. Er hebt hervor, dass alle Mangandioxydverbindungen so schwer auszuwaschen sind, und bei fortgesetzter Anwendung von grösseren Mengen Wasser immer noch Alkali, Kalk u. s. w. verlieren, so dass es unsicher blieb, ob ein Präparat schon für die Analyse genügend rein war. Ich kann ihm also nicht beistimmen, wenn er sagt: „die Art und Weise, wie der Kalk u. s. w. mit dem Mangandioxyd gebunden ist, kann nicht chemischer Natur sein."

Auch den Weldonschlamm, kürzer oder länger ausgewaschen, fand Post nicht so zusammengesetzt, dass eine einfache Formel sich daran anpassen liess, wie es Weldon behauptet hat.

Selbst die Verbindung von Morawski und Stingl[4]) — durch die Reduction von Kaliumpermanganatlösung mittelst Glycerin, Alkohol, Oxalsäure u. s. w. erhalten als $8(MnO_2).K_2O.3\,H_2O$ — hat wohl keine constante Zusammensetzung. Alder Wright und Menke erhielten nach dieser Methode Präparate mit 12, $17^1/_2$, $6^1/_3$ Mol. MnO_2 auf 1 Mol. K_2O, statt immer mit 8 Mol. MnO_2.[5]) Alle diese Präparate stellen nur eine, bis zu einem gewissen Grad durch Wasser dissociirte Verbindung von Mangandioxyd, Kali und Wasser

[1]) Journ. Chem. Soc. 1880, **207**.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 232.
[3]) Das. **13**, 50 (1880). Siehe auch **12**, 145 ff.
[4]) Dies. Journ. [2] **18**, 94.
[5]) Journ. Chem. Soc. 1880, **1**, 6. — Auszug in Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 425.

dar. Wenn die Verbindung auch bei ihrer Bereitung erst viel Kali, Kalk u. s. w. enthält, so vermag Wasser eine gewisse Menge zu ersetzen. Beim fortgesetzten Auswaschen wird das Wasser allmählich kleine Mengen Kali, Kalk u. s. w. in Lösung bringen, denn der Widerstand, welchen die Verbindung der Einwirkung des Wassers bietet, wird stärker und stärker, je nachdem der Kaligehalt kleiner wird. Auch hängt die Stärke dieses Widerstandes von der Constitution (oder Modification) des Mangandioxydhydrates ab. Wie die Versuche erweisen, besitzt das rothe ein viel stärkeres Bindungsvermögen für Kali, als das schwarze. Auch haben die Versuche mit Metazinnsäure gelehrt, wie leicht diese Constitution geändert wird. Bei so verschiedener Behandlung (auch in Bezug auf die Temperatur) müssen diese Präparate wohl sehr ungleich constituirt und also von verschiedener Zersetzbarkeit gewesen sein. Dass so oft die Formel $5(MnO_2)MO$ berechnet ist, beweist mir, dass unter den Umständen der Bereitung die Dissociation durch Wasser viel langsamer stattfand, nachdem dieses Verhältniss ungefähr erreicht war. Die Kaliverbindung, welche nach Morawski und Stingl's Methode entsteht, ist schon ziemlich widerstandsfähig, wenn sie das Kali bis auf das Verhältniss $8(MnO_2).K_2O.3(H_2O)$ verloren hat.

Der Weldonschlamm — welcher, wie Weldon[1]) behauptet, hauptsächlich aus $MnO_2.CaO$ und $(MnO_2)_2CaO$ bestehen soll, nach Post aber viel weniger Kalk enthält — ist wohl nichts anderes, als ein Gemisch von mehr oder weniger durch Wasser dissociirten, hydratischen Manganaten von Kalk (als Hauptbestandtheil), von Magnesia und von Eisenoxydul. Ja der Schlamm muss selbst Verbindungen von Mangandioxydhydrat mit Chlorüren und Sulfaten enthalten, welche dem Wasser, wie meine Versuche gelehrt haben, noch Widerstand leisten. Je länger er ausgewaschen ist, desto mehr sind die Manganite dissociirt.[2]) Die Verbindung, welche sich der

[1]) Jahresber. d. Chem. 1869, S. 1031, und 1874, S. 1098.

[2]) Lunge in Chem. News 41, 1454 u. 1537, findet bei Analysen von Weldonschlamm Zahlen, die der Weldon'schen Formel besser

Formel $MnO_2.CaO.xH_2O$ oder $MnO_2.2CaO.xH_2O$ nähert, kann sich in einer wässrigen Lösung nicht bilden, oder darin bestehen, wenn kein Ueberschuss von Kalk anwesend ist.

Andere amorphe Oxydhydrate, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, bilden mit Kali Verbindungen, die sich gegen Wasser ebenso verhalten. List[1]) beschrieb ein Eisenoxydnatron, durch Präcipitation von Eisenchlorid mit Natronlauge erhalten, mit 85,35 % Eisenoxyd, also 1,6 % zu viel für die Formel $2(Fe_2O_3).Na_2O.xH_2O$. Auch dieses ist wohl ein durch Wasser theilweise dissociirtes Product.

Ist die Constitution des Mangandioxydkalis und ähnlicher Verbindungen diejenige eines Dioxydhydrats, in welchem Hydratwasser mehr oder weniger durch eine Basis ersetzt ist, so ist es nicht befremdend, dass diese Verbindungen dieselben Eigenschaften zeigen, welche ich früher von den Dioxydhydraten beschrieben habe. Ueber Schwefelsäure und bei 100° verlieren sie einen Theil ihres Hydratwassers; in feuchter Luft ziehen sie es wieder an. In der gewöhnlichen Luft können sie keinen constanten Wassergehalt besitzen. Durch die Glühhitze können sie das letzte Wasser[2]) nur dann verlieren, wenn eine anhydrische Verbindung von Manganoxyd mit K_2O sich bildet.

Bei der Kieselsäure und der Zinnsäure ist die Einwirkung auf eine Kalilösung dieselbe wie beim Mangandioxydhydrat, wenn die Kalilösung sehr verdünnt ist. Da sich aber auch eine lösliche Verbindung bilden kann, ist die Wirkung im Allgemeinen complicirter.

---

genügen, und behauptet, dass Post die Manganite durch das Waschen mit sehr grossen Mengen Wasser, welches nicht kohlensäurefrei war, ihrer Basis theilweise beraubt hat.

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 18, Ergänzungsh.

[2]) J. Post hebt hervor, wie schwierig es ist, um für die Analyse einen sicheren Ausgangspunkt zu gewinnen. Es gelang ihm nicht, die von ihm dargestellten Körper über Schwefelsäure oder bei 100° zu entwässern (a. a. O. S. 1457).

Versuchsreihe XI.
100 Mol. Kieselsäure.

Anfangszustand.		Endzustand.					
		Ungelöst.			Gelöst.		
Mol. KOH.	Ccm. Flüss.	Proc. der Kieselsäure.	Proc. des Kalis.	Verhältniss zwischen Kali und Kieselsäure.	Proc. der Kieselsäure.	Proc. des Kalis.	Verhältniss zwischen Kali und Kieselsäure.
5	66	99,7	92	1 Mol. KOH auf 20 Mol. SiO_2	eine kleine Menge Kieselsäure und Kali.		
10	66	98,4	88	11 „ „			
16,7	66	93,5	71	7,6 „ „	6,5	29	1 Mol. KOH auf 1,34 Mol. SiO_2
25	66	85,8	54,4	6,2 „ „	14,2	45,6	1,24 „ „
50	66	50,2	23,3	5,2 „ „	49,8	76,7	1,31 „ „
72	72	21,2	10	2,8 „ „	78,8	90	1,24 „ „

Bei diesen Versuchen bildete sich eine unlösliche und eine lösliche Verbindung. Ein Ueberschuss von Kieselsäure fixirte eine kleine Menge Kali fast ganz. War die Kalimenge grösser, so kam Kieselsäure in Lösung. Es wäre aber falsch, aus obigen Resultaten abzuleiten, dass sich ein lösliches Salz bildet nach der Formel:

$$4(SiO_2).3(KOH) \text{ oder } 5(SiO_2).4(KOH);$$

denn dieses Verhältniss entspricht nur einem vorübergehenden Zustand. Erstens ist es schon aus Thomsen's calorimetrischen Versuchen bekannt, dass, wenn verdünnte Lösungen von Kieselsäure und von Natron im Verhältniss von 1 Mol. Kieselsäure auf 1 Mol. Natron zusammengebracht werden, nur ein kleiner Theil des Natrons gesättigt wird, das heisst: auf dieselbe Weise mit Kieselsäure verbunden, wie Schwefelsäure sich mit Kali zu einer nicht dissociirten Verbindung vereinigt. Viele Moleküle Kieselsäure selbst vermögen nicht ein Mol. Natron vollständig zu sättigen.

Zweitens hat es sich ergeben, dass eine fortgesetzte Berührung der Kieselsäure mit Kalilösung allmählich mehr Kieselsäure löslich macht. Die obigen Zahlen sind erhalten nach einem 1- bis 2stündigen Durchschütteln des Gemisches.

Nach einem 12stündigen Schütteln fand ich, dass 1 Mol. KOH, in 1 Ccm. Wasser gelöst, im Stande war, 2 Mol. Keselsäure in Lösung zu bringen.

Nach meiner Ansicht muss man in einer solchen Lösung flüssige und lose Molecularaggregate von SiO_2, KOH und H_2O annehmen, nebst wenigen Molekülen einer starken salzartigen Verbindung, welche letztere in ihrer Constitution den Salzen des Kalis mit stärkeren Säuren näher stehen.

Bei der Behandlung von Zinnsäure mit Kalilösung bildet sich eine krystallinische Verbindung (unter dem Mikroskope kleine Nadeln). So lange man weniger als 1 Mol. K_2O auf 16 Mol. Zinnsäure in 16 Ccm. Wasser zusammenbringt, wird die ganze Kalimenge (bis auf eine Spur) gebunden, und es entsteht die krystallinische Substanz. Man muss dabei die Vorsicht gebrauchen, dass nur ganz allmählich die Kalilösung zugemischt wird. Sonst löst sich erst Zinnsäure und scheidet sich nachher als ein Coagulum wieder ganz aus, wobei jedoch nur eine Spur Kali in Lösung bleibt. Eine grössere Menge Kali als 1 Mol. K_2O auf 16 Mol. Zinnsäure bringt Zinnsäure dauerhaft in Lösung (ungefähr im Verhältniss von 8 bis 9 Mol. SnO_2 auf 1 Mol. K_2O). Bei einem Verhältniss von

100 Mol. Zinnsäure — 12 Mol. K_2O — 100 Ccm. Wasser (1 K_2O auf 8,3 SnO_2),

100 Mol. Zinnsäure — 13 Mol. K_2O — 600 Ccm. Wasser (1 K_2O auf 7,7 SnO_2)

war alles gelöst.

Der Einfluss der Wassermenge war also gering, obwohl eine Dissociation des zinnsauren Kalis in Wasser nothwendig bestehen muss. Diese macht sich schon dadurch bemerklich, dass bei grösserer Verdünnung etwas mehr Kali nöthig ist, um dieselbe Menge von Zinnsäure ganz zu lösen.

Fremy (auch Moberg und Marignac) hat Krystalle bereitet von $SnO_2 . K_2O . 3H_2O$. Er giebt an, dass ihre Lösung für $^3/_4$ mit einer Säure gesättigt werden kann, ohne sich zu trüben; es würde dann entstehen: $4(SnO_2) . K_2O$.

Weber konnte in der Lösung der eben genannten Kry-

stalle Zinnsäure lösen bis zu 5,4 (SnO_2) . K_2O.[1]) Ich fand, dass Kali viel mehr Zinnsäure in Lösung bringen kann.

Die Metazinnsäure kann ebenso in einer Kalilösung eine unlösliche und eine lösliche Verbindung bilden. Die Versuche ergaben mir noch keine constante Zahlen. Bei einem Verhältniss von 100 Mol. Metazinnsäure auf 100 Ccm. Wasser waren nur 8,3 Mol. K_2O nöthig, also ungefähr 1 Mol. K_2O auf 12 SnO_2, um Alles in Lösung zu bringen. Die lösliche Kaliverbindung enthält also noch mehr Zinnoxyd, als das lösliche zinnsaure Kali.[2])

Die unlösliche Verbindung war nicht krystallinisch. Die Erscheinung der Coagulation trat unter denselben Umständen ein, als bei der Zinnsäure.

Die Processe sind hier complicirt und erheischen eine viel ausführlichere Untersuchung. Ich theilte die obigen Thatsachen nur mit, um anzudeuten, dass man bei dem zinnsauren Kali einen Uebergang beobachtet von den Verbindungen, die sich im Dissociationszustand bilden, zu den festeren und krystallinischen Verbindungen, obgleich es sich auf dieselbe Weise und unter denselben Umständen gebildet hat.

VI. Substitutionserscheinungen.

Nach vielfachen Beobachtungen hat sich herausgestellt, dass die Säure- oder Salzmoleküle, die von den Dioxydhydraten aus ihren wässrigen Lösungen absorbirt oder gebunden werden, wieder durch Moleküle anderer Säuren oder Salze substituirt werden können. So z. B. kann die Schwefel-

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. 3, 142.

[2]) Weber erhielt durch Lösung von Metazinnsäure in Kali: annähernd 7 (SnO_2) . K_2O . 7 (H_2O), (γ-metazinnsaures Kali bei Gmelin-Kraut), also nur die Hälfte des von mir gefundenen Gehaltes an SnO_2.

Fremy erhielt durch Kochen von Metazinnsäure mit verdünntem Kali ungefähr 10 (SnO_2) . K_2O (α-Salz bei Gmelin-Kraut). Diese wie die übrigen Salze von Metazinnsäure mit Kali (β, δ, ε bei Gmelin-Kraut) sind wohl keine gut definirte Verbindungen, sondern zufälliger Weise erhaltene Gemische von in Dissociation verkehrenden Verbindungen.

säure, die durch Mangandioxydhydrat gebunden ist, theilweise durch Kaliumsulfat ersetzt werden.

1 Mol. des rothen Mangandioxydhydrats

Behandelt mit:	Gebunden:
215 Ccm. Wasser, enthaltend 43,8 Aeq. SO_3.	6,6 Aeq. SO_3.

$^1/_4$ der Flüssigkeit wurde abgehoben und zur Analyse benutzt. Hierauf wurde zu dem Uebrigen festes Kaliumsulfat gebracht und der Versuch wiederholt.

Zugefügt.	Gebunden.	In Lösung gekommen.
37,4 Aeq. K_2SO_4 (festes)	9,91 Aeq. K_2SO_4	2,15 Aeq. SO_3.

Bei dem zweiten dieser Versuche war der Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Mangandioxydhydrat unverändert, weil kein Wasser zugesetzt war. Das Gleichgewicht wurde aber verändert, nachdem das Kaliumsalz gelöst war. Indem ungefähr $^1/_4$ davon absorbirt wurde, wurden von 6,6 Aeq. gebundener Schwefelsäure wieder 2,15 Aeq. entbunden, und die Lösung also wieder stärker an Säure. Das Kaliumsalz vertrat theilweise die Stelle der Schwefelsäure bei den Mangandioxydhydratmolekülen. Solche Gleichgewichtsänderungen, die den Charakter einer Substitution haben, lassen sich überall beobachten. Eine Kieselsäure ($SiO_2 . 4H_2O$) wurde mit Chloraluminium behandelt, und so weit ausgewaschen, dass sie an Wasser nicht mehr nachweisbare Spuren des vorher absorbirten Salzes abgab. Eine hierauf folgende Behandlung mit Chlorkaliumlösung (wobei Chlorkalium absorbirt wird) brachte gleich eine deutliche Menge sauer reagirenden Chloraluminiums in Lösung. Metazinnsäure, die eine kleine Menge Schwefelsäure aufgenommen hatte und über 200° erhitzt war, gab an Wasser keine bemerkenswerthe Menge von Schwefelsäure ab, wohl aber an verdünnter Salpetersäure.

In das Gebiet derselben Erscheinungen gehört nach

meiner Ansicht auch die Beobachtung von Volhard.[1]) Wenn Manganoxydulsalzlösung mit Chamäleonlösung versetzt wird, entsteht ein Niederschlag von Manganperoxydhydrat, das eine kleine Menge MnO gebunden enthält, weshalb auch die darauf basirende Methode der Bestimmung des Mangans nach der verbrauchten Menge Chamäleon ungenau ist. Dieses MnO kann man durch Behandeln mit einer Lösung von CaO, ZnO, MgO, BaO, CuO substituiren; wenn also von Anfang an ein Salz dieser Basen genügend vorhanden ist, wird diese statt MnO in das Manganperoxydhydrat aufgenommen, und wird die Analyse genau. Sehr wahrscheinlich wird dabei das Salz selbst gebunden, in Uebereinstimmung mit meinen oben erwähnten Versuchen. Auf die nämliche Weise wird umgekehrt das Kali durch Bleioxyd ersetzt in die Verbindung $PbO_2 . K_2O$.[2]) Die Absorptionserscheinungen bei den Silicaten der Ackererde sind grösstentheils als solche Substitutionen zu betrachten, doch werde ich hierüber an einem anderen Orte neue Untersuchungen mittheilen.

Im Allgemeinen kann man derartige Umsetzungen bei allen Oxydhydraten erwarten, die sich aus einer Lösung gelatinös (colloïdal) ausgeschieden haben. Für die Praxis folgt daraus die Lehre, dass Substanzen, die sogenannt „hartnäckig" einer Verbindung anhängen, und durch Waschen mit Wasser nicht ausgespült werden können, durch eine Lösung einer anderen Substanz zu entfernen sind. Auch können damit Verunreinigungen entdeckt werden, die sonst bei der qualitativen Analyse unbeachtet bleiben. So gelang es mir in einem gut ausgewaschenen Chromoxydhydrat, eine Spur Chlorcalcium, die durch Wasser nicht ausziehbar war, durch eine starke Kaliumsulfatlösung zu verdrängen und so in der Lösung nachher nachweisbar zu machen.

VII. Das Absetzungsvermögen in Wasser.

Es kommt mir höchst wahrscheinlich vor, dass die Bildung von Verbindungen, wie sie oben beschrieben sind, eine

[1]) Ann. Chem. Pharm. **198**, 325.
[2]) Seidel, dies. Journ. [2] **20**, 200.

Rolle spielen in den Absetzungsverhältnissen dieser und ähnlicher Substanzen in Wasser, unter dem Einflusse von kleinen Mengen Säuren, Salzen, Alkalien. Die Dioxydhydrate von Zinn, Silicium und Mangan waren auf nassem Wege bereitet. Sobald sie so weit ausgewaschen waren, dass nur eine kleine Menge des Salzes und der Säure darin zurückgehalten blieb — wozu bekanntlich sehr bedeutende Mengen Wasser nöthig sind —, senkten sie sich nur äusserst langsam. In einer genügenden Menge Wasser könnten sie beinahe unendlich aufgeschlämmt bleiben. Sie verblieben nun im Zustande einer äusserst feinen Vertheilung. Die capillare Anziehungskraft des Wassers hielt der Schwerkraft Gleichgewicht. Beim rothen Mangandioxydhydrat machten die schwebenden Theilchen den Eindruck, als ob sie zu einer braunen Flüssigkeit gelöst wären. Die trüben Flüssigkeiten waren unfiltrirbar; sie gingen vollständig durch das Filter. Versetzte ich nun die trübe Flüssigkeit mit einer geringen Menge Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder ihrer Alkalisalze, dann hörte das Schweben auf. Die Flüssigkeit wurde ganz klar. Die Theilchen senkten sich rasch; sie liessen sich wieder abfiltriren. Durch erneutes Auswaschen oder durch Verdünnen mit Wasser kamen sie in den alten Zustand zurück und blieben wieder im Wasser schweben. Dieselbe Erscheinung kommt bei schwerem Thone vor, und lässt sich dabei am schönsten beobachten.[1]) Sobald aus dem Thone die darin lose gebundenen löslichen Salze bis zu einem gewissen Maasse ausgewaschen sind, verliert er, so zu sagen, das Absetzungsvermögen in Wasser; man kann ihn in einer genügenden Wassermenge aufgeschlämmt halten. Diese Flüssigkeit ist unfiltrirbar. Eine Thonschicht, die in diesen Zustand umgewandelt ist, lässt das Wasser äusserst wenig durch. Durch eine sehr kleine Menge einer Säure oder eines Salzes oder Alkalis sieht man in der milchartigen Flüssigkeit die unendlich feinen Theilchen sich zusammenballen, welche Alle in kurzer Zeit auf den Boden gesunken

---

[1]) So viel ich weiss, ist die Erscheinung des Flockens zuerst beschrieben durch Schlösing in den Compt. rend. **68**, 1438.

und leicht abzufiltriren sind. Wäscht man diese Flocken mit vielem Wasser aus, so kommt wieder ein Punkt, wobei sie sich wieder unendlich fein vertheilen und durch's Filter gehen.

Nach der Art der Substanz, welche die Coagulirung und Senkung hervorruft, ist die dazu nothwendige Menge verschieden.

In Versuch 1 der Versuchsreihe X war 1 Aeq. KOH, in 10 Ccm. Wasser gelöst und mit 5 Mol. Mangandioxydhydrat behandelt, nicht im Stande, die Schwebung aufzuheben. Adolf Mayer[1]) hat für wässrige Lösungen von Ammoniak, Phosphorsäure, Kali, Natriumsulfat, Kalkhydrat, Schwefelsäure die Grenze der Concentration bestimmt, unter welcher ein feiner Thon (durch Salzsäure von löslichen Salzen befreit) noch schwebend sich in der Lösung erhalten kann, und über welcher diese Erde darin zusammenflockt und sich senkt. Die äussersten Zahlen waren[2]):

für Ammoniak 2,5 %
„ Schwefelsäure 0,025 % (wie auch Salzsäure, Salpetersäure und deren Alkalisalze).

Da es sich nun herausgestellt hat, dass bei der Behandlung von Thon, Kieselsäure, Mangandioxydhydrat u. s. w. mit Lösungen von Salzen u. s. w. eine gewisse Menge der letzteren in Verbindung tritt und nur allmählich durch Einwirkung von grösseren Mengen reinen Wassers entbunden wird, so kann allerdings ein Zusammenhang zwischen dieser Bindung und dem Absetzen nicht geleugnet werden, wenn sie nicht die Hauptursache ist. Man würde sich davon vielleicht die folgende Vorstellung machen können. Aus der höchst fein vertheilten Substanz bilden sich grössere Molecularaggregate, an welcher Bildung die zugesetzte Substanz theilnimmt. Die Lösung muss dazu eine bestimmte Concen-

[1]) Forschungen auf dem Gebiete der Agricultur-Physik, herausgegeben von Wollny. Bd. 3, Heft 2.

[2]) Diese Zahlen gelten wohl nur für 100 Grm. Erde und 500 Ccm. Flüssigkeit. Ad. Mayer hat das Verhältniss zwischen den Mengen der Erde und der Flüssigkeit ausser Betracht gelassen.

tration haben, sonst werden zu viel Molecularaggregate wieder durch das Wasser zersetzt und kommen wieder in den feineren molecularen Zustand zurück. Bei grösserer Concentration der Lösung können mehrere Moleküle der gelösten Substanz in die Molecularaggregate eintreten. Unter günstigen Umständen kann sich eine festere Verbindung nach einfachen Proportionen bilden, die eine grössere Dichte besitzt und sich von der Flüssigkeit ohne Zersetzung trennen lässt.

VIII.

Die erhaltenen Resultate scheinen mir im Allgemeinen eine Bedeutung dadurch zu haben, dass dieselben zeigen, wie die Erscheinungen der physikalischen Adhäsion oft nur als ein Grad von loser chemischer Bindung aufzufassen sind. Wenn man auch jede chemische Wirkung als eine gewisse Gleichgewichtsbildung zwischen einer endlichen Menge auf einander einwirkender Moleküle betrachtet, und gesteht, dass es unbekannt ist, welche Art der Einwirkung eine chemische zu nennen ist, so kann man wohl nichts besseres thun, als — unbekümmert um bis jetzt gangbare Definitionen — die Erscheinungen aufzusuchen, die einen Uebergang darzustellen scheinen zwischen der Bildung von starken Verbindungen nach einfachen Proportionen und der Bildung von sehr losen Molecularverbindungen. Bei den gewöhnlichen chemischen Erscheinungen begegnet man ja überall neben Abscheidungen von stärker constituirten Verbindungen unvollständigen Wirkungen, wobei nur ein schwaches Gleichgewicht zwischen Molekülen verschiedener Substanzen in sehr wechselnden Verhältnissen zu Stande kommt.

Wenn verschiedene Substanzen anziehend auf einander einwirken, so muss das Gleichgewicht schliesslich abhängig sein von der Art jeder Substanz, ihrer Masse, ihrer Temperatur, kurz von der ganzen gegenseitigen Wechselwirkung der mit bestimmter potentieller und actueller Energie versehenen Molekülsysteme. Wenn dabei nur wenige starke Verbindungen entstehen — z. B. wenn verdünnte Schwefel-

säure und verdünnte Barytlösung zusammenkommen —, so ist das ein sehr besonderer Fall des Gleichgewichts, wobei die Wirkung verschiedener Factoren Null geworden ist, oder wenigstens sich der Null genähert haben. In den meisten Fällen bilden sich theilweise starke, theilweise schwache Verbindungen; von den letzteren entstehen wohl oft mehrere Verbindungen in wechselnden Mengen neben einander, und sind diese meistens im dissociirten Zustande vorhanden. Dieses lässt sich um so besser begreifen, wenn man erwägt dass in solchen Gemischen fortwährend Moleküle zersetzt und gebildet werden, und dass die Gleichgewichtslage eintritt, wenn die Zahlen der neu gebildeten und der zersetzten Moleküle in der Zeiteinheit einander gleich sind. Diese Betrachtung, die Guldberg und Waage in ihrer so wichtigen Abhandlung[1]) über die chemische Affinität ausgearbeitet und experimentell nachgewiesen haben, scheint mir auch hier am rechten Platze zu sein.

In einer früheren Untersuchung habe ich gezeigt, wie die Oxydhydrate, welche ich bei obigen Untersuchungen benutzte, einen grossen Theil ihres Hydratwassers schwach gebunden enthielten und schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft verloren, in feuchter Luft dagegen wieder anziehen. Sie befinden sich also in einem Zustande der Dissociation; einfache Verhältnisse zwischen dem Oxyd und Hydratwassergehalt kommen nicht oder selten vor; die Menge ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt des Mediums abhängig. Auch wird ein gewisser Bruchtheil des Hydratwassers viel stärker gehalten. Die Menge Hydratwasser und die Stärke der Bindung ist ferner abhängig vom Molecularzustande des Oxydhydrates (von seiner Modification), wie das z. B. bei der gelatinösen Zinnsäure sehr verschieden sich gestaltet, je nachdem diese bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, oder bei 100° erhitzt, oder geglüht ist.

Derartige, im Dissociationszustande befindliche Verbindungen, die theilweise stärker, theilweise locker constituirt

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 69.

sind, bilden nach meiner Ansicht auch obige Verbindungen von Oxydhydraten mit Säuren, mit Salzen und mit Alkalien. Das Mangandioxydhydrat nimmt aus einer wässrigen Lösung Kaliumsulfat an sich, ebenso wie Schwefelsäure oder Kali; aber die Verbindungen sind im Zustande der Dissociation, so dass fortwährend die gebundenen Moleküle von dem Wasser wieder fortgenommen werden, während an anderen Orten wieder Moleküle gebunden werden. Dieses Bindungsvermögen der gelatinösen Oxydhydrate ist in hohem Maasse abhängig von ihrem eigenen molecularen Gleichgewichtszustande; um so loser dieser ist, um so mehr besitzen sie es. Sind sie in einen dichteren Zustand übergegangen, z. B. durch Erhitzen, dann wird das Vermögen sehr verringert — wie das z. B. beim schwarzen und beim rothen Mangandioxydhydrat, so wie bei der Metazinnsäure (je nachdem an der Luft oder bei 100° getrocknet) sich herausgestellt hat.

Dass die Stärke, womit die Salz-, die Säure- und die Alkali-Moleküle gebunden sind, auch von ihrer Menge abhängt, scheint mir daraus sich zu ergeben, dass es so sehr schwer ist, die einmal gebundenen Substanzen wieder vollständig zu entfernen.[1])

Wenn auch die Verbindung von Mangandioxydhydrat mit Kaliumsulfat sich gegenüber Wasser als eine sehr lose verhält und in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung auf 10 Mol. Peroxyd nur 1 Mol. K_2SO_4 enthält, so ist sie doch derselben Art, wie ihre Verbindung mit Schwefelsäure oder mit Kali. Diese letzteren werden schon zu den chemischen ge-

[1]) Es ist eine allgemeine Beobachtung, die in der analytischen Chemie gemacht wird, dass sogenannte adhärirende Substanzen nur mit grossen Mengen Wasser ausgewaschen werden können. Durch heisses Wasser kann man das Auswaschen beschleunigen, weil die Verbindung bei höherer Temperatur schwächer wird. Durch Behandeln mit der Lösung einer anderen Substanz lässt sich die gebundene Substanz am schnellsten entfernen. Dagegen lassen sich Körper, die keine dergleiche Anziehung, von welcher hier die Rede ist, ausüben, leicht und schnell auswaschen; das heisst: von der Flüssigkeit trennen, in der sie sich gebildet haben.

rechnet, weil man dem Zinnoxyd und dem Mangandioxyd saure und basische Eigenschaften zuschreibt.

Eine stärkere Verbindung, aber noch von analoger Art, ist z. B. das $PbO_2 . K_2O . 3H_2O$ von Seidel[1]), welches dieser aus einer concentrirten alkalischen Lösung von Bleidioxydkali (durch Zusammenschmelzen erhalten) durch Aufstellen über Schwefelsäure, in Krystallen abschied. Auch diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt und kann nur durch einen Ueberschuss von Kali in Wasser bestehen; das Kali kann durch andere Oxyde ersetzt werden.

Die Carbonate, Sulfite, Borate, saure Sulfate sind wieder stärker constituirt, aber auch diese werden durch Wasser mehr oder weniger zersetzt. In dieser Hinsicht scheint der Unterschied nur graduell zu sein.[2])

Viele Verbindungen können jedoch eine Modification erleiden, wobei sie dichter und widerstandsfähiger werden, also einen stärkeren Gleichgewichtszustand bekommen. Man vergleiche z. B. nur das natürliche mit dem gelatinös abge-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 201.

[2]) Oft wird in chemischen Abhandlungen die Aeusserung gefunden, diese oder jene Verbindung gehöre nicht zu den chemischen, weil sie so leicht zersetzbar ist. So z. B. der krystallinische Körper KJ_3, der durch das Lösungsmittel für Jod, den Schwefelkohlenstoff, zersetzt wird. Aus demselben Grunde müsste eine Menge in Dissociation verkehrender Verbindungen gestrichen werden, wie kohlensaurer Kalk bei einer höheren Temperatur, wenn er zum Theil dissociirt wurde. Ausdrücke wie: mechanische Gemische, solidificirte Gemische, isomorphe Gemische u. s. w. haben keinen bestimmten Begriff. Das Wort Gemisch hat allein eine scharfe Bedeutung, wenn man darunter versteht, dass keinerlei Wirkung zwischen den Theilchen, die man einander näher gebracht hat, stattgefunden hat, so dass die Total-Energie der Molekülmassen (Molen) unverändert geblieben ist. Sobald aber Lösung, Aenderung des Aggregatzustandes oder der Dichtigkeit u. s. w. eingetreten ist, ist es schwer zu bestimmen, was bei dieser Gleichgewichtsänderung schon als chemische Wirkung aufzufassen ist (z. B. eine Polymerisation oder Dissociation).

Es ist dies um so schwieriger zu entscheiden, indem das Verhältniss der Moleküle, die sich mit einander verbunden haben, ein sehr complicirtes sein kann, und durch die Dissociation verdeckt wird.

schiedenen Mangancarbonat, die amorphen zeolitischen Silicate mit den unverwitterten, u. s. w.

Gewiss ist es, dass chemische Verbindungen zwischen allerlei Art Molekülen möglich sind. Das Manganperoxydhydrat, sagt Fremy, hat den Charakter einer Säure, einer Base, einer indifferenten Substanz. Da es sich aber eben so gut mit Salzmolekülen verbindet, muss man sagen: ein chemisches Gleichgewicht ist möglich zwischen Molekülen des rothen Mangandioxydhydrats und allerlei anderen Molekülen, die wir aus anderen Rücksichten als Säuren, Basen, Salze u. s. w. unterscheiden.

Den besten Beweis dafür, dass eine starke chemische Kraft bei der Bildung dieser Verbindungen sich betheiligt, liefert die Zersetzung des Kaliumsulfats, -Chlorürs, -Nitrats durch das Manganperoxydhydrat. Erstens wird das ganze Salz auf dieselbe Weise gebunden, wie durch Metazinnsäure (wo keine Zersetzung stattfindet), und in derselben Weise, wie auch Schwefelsäure und Kali gebunden werden. Zweitens, wenn eine kleine Menge Kaliumsalz zersetzt wird, und dessen Kali neben Salzmolekülen vom Mangandioxydhydrat gebunden wird, so muss diese Anziehung wohl eine sehr starke sein. Doch wird das Kali auf dieselbe Art gebunden, wie Säure oder Salz. Es gehören also diese Erscheinungen zu derselben Ordnung. Eine andere Frage ist es, zu entscheiden, durch welche primäre Ursache die Zersetzung der so stark constituirten Salze, wie K_2SO_4, KCl, KNO_3, eingeleitet wird. Von ihrer Dissociation in wässriger Lösung ist nie etwas bemerkt; sie reagiren nicht sauer, und sie bleiben bei der Diffusion unzersetzt. Nimmt man mit den Physikern (wie bei der Erklärung der Elektrolyse) an, dass in einer verdünnten Säure- oder Salzlösung einzelne wenige Moleküle dissociirt bestehen, so kann man sich allerdings vorstellen, dass von diesen Molekülen das Kali durch das Mangandioxydhydrat gebunden wird, worauf dann wieder neue Dissociation und Kalibindung folgen kann, bis das Gleichgewicht eingetreten ist. Doch auch bei einem solchen Vorgang muss die chemische Anziehung des Mangandioxydhydrats zu dem Kali sehr bedeutend sein, und die gebildete Verbindung

einen entsprechenden starken Widerstand leisten. Sonst würde die freie Schwefelsäure (resp. Salzsäure, Salpetersäure) in der Lösung das Kali wieder zurücknehmen.[1])

Bei diesen Wirkungen, sowie im Allgemeinen bei allen chemischen Erscheinungen von Verbindung und Zersetzung ist die Frage immer noch zu erledigen, wodurch sie eingeleitet oder erregt werden. Ich erinnere nur an die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, welche nicht ohne Weiteres stattfindet, aber durch mehrere Einflüsse in Gang gebracht werden kann, die quantitativ viel geringer sind, als der Wärme entspricht, die bei der Bildung von Chlorwasserstoff frei wird.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, Aug. 1880.

Zur Kenntniss der Trimethylsulfinsalze;

von

Prof. **Crum-Brown** und **A. Blaikie.**[2])

I. Unterschwefligsaures Trimethylsulfin.

Im Laufe einer noch nicht vollendeten Untersuchung wurde beobachtet, dass das Sulfhydrat des Trimethylsulfins bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leicht oxydirt wird unter Bildung des unterschwefligsauren (thioschwefelsauren) Trimethylsulfins.

Die unten stehenden Analysen ergaben für das Salz die Zusammensetzung: $[(CH_3)_3S]_2S_2O_3, H_2O$.

I. 0,1192 Grm. Substanz gaben 0,0745 Grm. Wasser und 0,1086 Grm. Kohlensäure.

---

[1]) Die Anziehung der Salzmoleküle in der Lösung auf die freiwerdende Säure ist dem Process günstig; sie ist aber nach den calorischen Bestimmungen von Thomsen nur bei dem Sulfat einigermaassen bedeutend, nicht bei Salpetersäure oder Salzsäure.

[2]) Aus den vor der „Royal Soc. of Edinburgh" gelesenen Abhandlungen von Prof. Crum-Brown eingesandt.

II. 0,2299 Grm. Substanz gaben 0,1462 Grm. Wasser und 0,2077 Grm. Kohlensäure.

III. 0,2600 Grm. Subst. gaben 0,8459 Grm. schwefelsauren Baryt.

	I.	II.	III.	Berechnet.
C	24,85	24,64	—	25,35
H	6,94	7,06	—	7,04
S	—	—	44,65	45,07

Das Krystallwasser entweicht bei geringer Temperaturerhöhung, und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Salz über Phosphorsäureanhydrid steht. 7,261 Grm. verloren 0,468 Grm. oder 6,44 %. Obige Formel verlangt 6,33 %. Das Salz ist zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, krystallisirt in langen, durchsichtigen, vierseitigen Säulen, und zeigt alle Reactionen eines unterschwefligsauren Alkalis.

Es wurde ferner beobachtet, dass das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur einer langsamen Zersetzung unter Abscheidung von Methylsulfid unterworfen ist, und so wurde diese Untersuchung unternommen, die Zersetzung dieses und anderer Salze des Trimethylsulfins zu erforschen.

Wird das wasserfreie unterschwefligsaure Salz auf ungefähr 135° erhitzt, so schmilzt es, wobei Methylsulfid entweicht. 5,545 Grm. erhitzt, bis das Schäumen aufhörte, verloren 1,308 Grm. Methylsulfid oder 23,59 %. Dies stimmt nahezu überein mit der Menge Methylsulfid, welche man erhalten würde durch Zersetzung der Hälfte des in dem Salze enthaltenen Trimethylsulfins.

Die klare, beinahe farblose Flüssigkeit, welche nach dem Entweichen des Methylsulfids zurückbleibt, erstarrt zu einer harten krystallinischen Masse, welche zerfliesslich ist, sich leicht in Wasser und Alkohol löst, und aus dieser Lösung in langen Nadeln krystallisirt, die bei ungefähr 100° schmelzen. Dieses Salz wird leicht oxydirt, entfärbt Jodlösung jedoch nicht. Bei ungefähr 140° zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2583 Grm. Substanz gaben 0,1344 Grm. Wasser und 0,2172 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2573 Grm. Substanz gaben 0,1368 Grm. Wasser und 0,2154 Grm. Kohlensäure.

	I.	II.	$(CH_3)_3S, CH_3, S_2O_3$.
C	22,93	22,83	23,53
H	5,58	5,90	5,88

Nimmt man an, dass die unterschwefligsauren Alkalien folgende Constitution haben: $\begin{matrix}M-O\\M-S\end{matrix}\!\!>\!SO_2$ und dass die Einwirkung des Jods so ist, dass es das mit dem Schwefel unmittelbar verbundene Metall entfernt, dann kann man aus der Thatsache, dass Jod auf dieses Salz nicht einwirkt, schliessen, dass seine Constitution folgendermaassen ausgedrückt werden kann: $\begin{matrix}(CH_3)_3S-O\\CH_3-S\end{matrix}\!\!>\!SO_2$, und dass es aus dem unterschwefligsauren Trimethylsulfin: $\begin{matrix}(CH_3)_3S-O\\(CH_3)_3S-S\end{matrix}\!\!>\!SO_2$ durch die Zersetzung von $(CH_3)_3S$ in $(CH_3)_2S$, welches abgeschieden wird, und CH_3, welches in der Verbindung bleibt, entsteht, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3S-O\\(CH_3)_3S-S\end{matrix}\!\!>\!SO_2 = (CH_3)_2S + \begin{matrix}(CH_3)_3S-O\\CH_3-S\end{matrix}\!\!>\!SO_2.$$

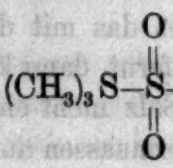
II. Schwefligsaures Salz.

Dasselbe wurde dargestellt, indem man eine Lösung des Trimethylsulfinhydrates in zwei gleiche Theile theilte, den einen mit schwefliger Säure sättigte, und dann mit der anderen Hälfte mischte. Das auf diese Weise dargestellte neutrale schwefligsaure Salz krystallisirt schön und reagirt stark alkalisch. Auf 170° erhitzt giebt es Methylsulfid ab unter Zurücklassung eines sehr zerfliesslichen Salzes. Wir konnten dasselbe in einem für die Analyse sich eignenden Zustande nicht darstellen, erhielten aber durch Einwirkung von Jodkalium auf die wässrige Lösung Trimethylsulfinjodid und ein Kaliumsalz, welches leicht als methylsulfonsaures Kali CH_3-SO_2-OK, erkannt wurde, und welches alle Eigenschaften des von Kolbe beschriebenen Salzes hatte.[1]) Die Zersetzung kann daher durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3S\\(CH_3)_2S\end{matrix}\!\!>\!SO_2 = (CH_3)_2S + \begin{matrix}(CH_3)_2S\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_2,$$

[1]) Proc. London Chem. Soc. 2, 364.

und wenn wir annehmen, dass das Methyl des Productes in derselben Beziehung zu dem Reste steht, wie das $(CH_3)_3S$ in dem ursprünglichen Salze, dann kann man annehmen, dass (ähnlich wie im Trimethylsulfinmethylsulfonat) das eine Radical $(CH_3)_3S$ mit dem Schwefel, das andere mit Sauerstoff verbunden ist:



III. Oxalsaures Salz.

Dieses wurde durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf eine Lösung von Trimethylsulfinjodid dargestellt. Die filtrirte Lösung wurde bis zur syrupdicken Consistenz eingedampft und dann über Schwefelsäure stehen gelassen, wodurch man klare Krystalltafeln erhielt. Diese Krystalle, welche sehr zerfliesslich waren, ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2013 Grm. Substanz gaben 0,1413 Grm. Wasser und 0,2663 Grm. Kohlensäure.

II. 0,1526 Grm. Substanz gaben 0,1082 Grm. Wasser und 0,2068 Grm. Kohlensäure.

III. 0,1823 Grm. Substanz gaben 0,1296 Grm. Wasser und 0,2459 Grm. Kohlensäure.

	I.	II.	III.	$[(CH_3)_3S]_2C_2O_4, H_2O$.
C	36,08	36,96	36,79	36,92
H	7,80	7,88	7,89	7,69

Das so gewonnene Salz zersetzt sich sehr leicht. Im Vacuum entweicht aus der concentrirten wässrigen Lösung Methylsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erhitzen der Krystalle auf 110° entweicht das Krystallwasser, und bei 146° wird das wasserfreie Salz in Methylsulfid und reines Methyloxalat zerlegt. Das Methyloxalat wurde sogleich durch seine physikalischen Eigenschaften erkannt, und ausserdem analysirt. Die Zersetzung ist daher:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3S\\(CH_3)_3S\end{matrix} C_2O_4 = 2\,(CH_3)_2S + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} C_2O_4$$

und unterscheidet sich also von derjenigen, welche bei dem schwefligen und unterschwefligen Salze stattfindet. In diesen Salzen wird nur die Hälfte des Trimethylsulfins zersetzt, während bei dem oxalsauren Salz die beiden $(CH_3)_3S$-Radicale sich gleichzeitig zersetzen, so dass keine Spur des Trimethylsulfinmethyloxalats erhalten werden konnte.

IV. Dithionsaures Salz.

Dieses wurde durch Neutralisirung einer wässrigen Lösung von Dithionsäure mit Trimethylsulfinhydrat dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung wurden klare, würfelartige Krystalle erhalten. Dieselben zerfliessen nicht an der Luft und sind in Alkohol unlöslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,3310 Grm. Substanz gaben 0,1780 Grm. Wasser und 0,2637 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3892 Grm. Substanz gaben 0,2025 Grm. Wasser und 0,3110 Grm. Kohlensäure.

III. 0,4079 Grm. Substanz gaben 0,2160 Grm. Wasser und 0,3270 Grm. Kohlensäure.

	I.	II.	III.	$[(CH_3)_3S]_2S_2O_6, H_2O$.
C	21,73	21,79	21,86	21,69
H	5,98	5,78	5,88	6,02

Wird das Salz bis gegen 120° erhitzt, so entweicht Wasser; bei Erhöhung der Temperatur auf 220° entweicht schweflige Säure, welche nach einiger Zeit von Methylsulfid begleitet wird. Bei fortgesetztem Erhitzen auf ungefähr 200°, bis alles Schäumen aufhörte, ergab es sich, dass 8,015 Grm. 3,325 Grm. oder 41,48 % verloren hatten. Die Zersetzung

$$[(CH_3)_3S]_2S_2O_6 . H_2O = H_2O + SO_2 + (CH_3)_2S + (CH_3)_3S, CH_3, SO_4$$

verlangt einen Verlust von 43,37 %. Die zurückbleibende Masse war sehr zerfliesslich und in Wasser und Alkohol löslich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether wurde ein dicker Syrup niedergeschlagen, welcher beim Stehen über Schwefelsäure nach einigen Tagen nadelförmige Krystalle gab. Dieses Salz lieferte Trimethylsulfinjodid, wenn

seine Lösung mit Jodkalium versetzt wurde. Mit Chlorbarium gab es kaum einen Niederschlag, aber nach minutenlangem Kochen mit Kali und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Chlorbarium ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erhalten. Durch diese Reactionen, sowie durch die Analyse wurde die Substanz als Trimethylsulfinmethylsulfat erkannt.

Das Dithionat zerlegt sich daher in SO_2 und das Sulfat, und dieses ergiebt Methylsulfid und methylätherschwefelsaures Trimethylsulfin durch Zersetzung der Hälfte seines Trimethylsulfins.

V. Essigsaures Salz und VI. Benzoësaures Salz

wurden aus Trimethylsulfinjodid und essigsaurem, resp. benzoësaurem Silber dargestellt. Diese Salze sind so löslich in Wasser, dass sie in einem für die Analyse geeigneten Zustande nicht erhalten werden konnten. Ihre syrupdicken Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen in Methylsulfid und essigsaures (resp. benzoësaures) Methyl, ohne dass sich irgend welche secundären Producte bilden.

VII. Kohlensaures Salz,

aus kohlensaurem Silber und Trimethylsulfinjodid dargestellt. Ausserordentlich zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle, welche sich beim Erhitzen in Wasser, Kohlensäure, Methylsulfid und Methylalkohol zersetzen.

VIII. Trimethylsulfinsulfid.

Eine wässrige Lösung dieser Verbindung wurde dadurch erhalten, dass man eine concentrirte Lösung des Trimethylsulfinhydrats in zwei gleiche Theile theilte, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigte und dann die andere Hälfte hinzufügte. Diese Operationen wurden in einer auf das Sorgfältigste von freiem Sauerstoff und von Kohlensäure befreiten Leuchtgasatmosphäre vorgenommen. Die so erhaltene Lösung konnte bis zu einem gewissen Grade über Phosphorsäureanhydrid concentrirt werden, und je niedriger die Tem-

peratur, desto weiter konnte man concentriren. Sobald das Maximum der Concentration erreicht ist, verursacht eine weitere Entwässerung die Zersetzung des Sulfids in Methylsulfid, $[(CH_3)_3S]_2S = 3(CH_3)_2S$.

Die glatte Zersetzung des benzoësauren Trimethylsulfins in Methylsulfid und benzoësaures Methyl führte dahin, die Salze der gemischten Sulfine auf eine ähnliche Weise zu untersuchen. Es ist klar, dass ein Salz von der Zusammensetzung $R'R_2S$-O-Bz (wo R' und R zwei verschiedene Alkoholradicale vorstellen und Bz Benzoyl bedeutet) sich auf zweierlei Weise zersetzen kann. Es könnte entweder R'RS und R—O—Bz, oder R_2S und R'—O—Bz erzeugt werden. Salze der isomeren gemischten Sulfine, die schon von Dr. Krüger untersucht sind[1]), wurden deshalb dargestellt. Nebenbei wurden die Chlorplatinate dargestellt, und die Beobachtungen von Dr. Krüger, sowohl was die Eigenschaften dieser Salze betrifft, als auch die Umwandlung des Aethylmethyläthylsulfin-Chlorplatinats in dasjenige des Diäthylmethylsulfins, bestätigt.

Die benzoësauren Verbindungen wurden aus den Jodiden mit benzoësaurem Silberoxyd dargestellt. Sie wurden als farblose syrupartige Flüssigkeiten erhalten, welche selbst bei anhaltendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirten.

Beim Erhitzen bis auf 110° zersetzten sie sich beide unter Bildung von Aethylsulfid, welches überdestillirte, und benzoësaurem Methyl, welches in der Retorte zurückblieb. Das letztere war ganz rein und destillirte vollständig bei 198°.

Die Identität der Zersetzung in den beiden Fällen scheint darauf hinzudeuten, dass, wie es bei dem Chlorplatinate der Fall ist, so auch hier das Salz des Aethylmethyläthylsulfins sich in dasjenige des Diäthylmethylsulfins verwandelt, ehe die Zersetzung eintritt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **14**, 193.

Untersuchungen über die Grünsteine;

von

Theodor Petersen.

III. Zur Kenntniss des Melaphyrs.

Allgemeines.

Seit der Veröffentlichung meiner grossentheils in Gemeinschaft mit Herrn R. Senfter ausgeführten Untersuchungen über die Grünsteine [1]) sind eine Reihe von einschlägigen Arbeiten erschienen, zumal solcher, welche sich mit der Mikrostructur der betreffenden Gesteine beschäftigen.

Durch dieselben ist die nahe Verwandtschaft der einzelnen Glieder in der langen Reihe der basischen augitischen Massengesteine (Grünsteine) wiederum fester gestellt und deren Zusammensetzung bekannter geworden.

In meinen früheren Arbeiten wurde der Hauptrepräsentant der als Familie des Diabases oder Diabasites bezeichneten älteren Abtheilung der Grünsteine (die jüngere Abtheilung wurde Familie des Basaltes oder Basaltites genannt), der echte Diabas, speciell der typische nassauische, eingehender behandelt. [2]) Nicht minder beachtenswerth sind die demselben nahe stehenden Gesteine Melaphyr und Augitporphyr, Gabbro und Hypersthenit, im Anschluss an jenen besonders der Melaphyr, welcher bei meist ähnlich dichter Beschaffenheit wie der Diabas und häufiger Verbindung mit Hornblendegesteinen besondere Schwierigkeiten in der Beurtheilung darbietet.

Die Untersuchung zweier Melaphyre des Fassathales giebt mir willkommene Gelegenheit zu einigen Bemerkungen

---

[1]) Dies. Journ. [2] **6**, 197, und N. Jahrb. f. Miner. 1872, 573 und 674.

[2]) Von den eigentlichen augitischen Diabasen trennen sich einerseits, den Uebergang zu den Dioriten und Porphyriten vermittelnd, die von Gümbel als Proterobas bezeichneten hornblendeführenden Gesteine, andererseits die olivinführenden sog. Palaeopikrite ab.

über diese eigenthümliche Felsart. Die Bearbeitung weiterer Repräsentanten der älteren augitischen Gesteine werde ich nicht aus dem Auge verlieren.

Die von A. Brogniart zuerst als Melaphyr (schwarzer Porphyr) bezeichnete Felsart ist seitdem unter vielen anderen Namen vorgekommen, namentlich als Trapp, Pseudoporphyr und Basaltit, wurde auch wohl anderen, bestimmter oder unbestimmter charakterisirten Gesteinen zugerechnet, insbesondere dem Diabas und Porphyrit. Früher wurde das Gestein für wesentlich hornblendeführend gehalten, und dadurch die Verwirrung noch gesteigert.[1]) Da Melaphyrit mit echten Hornblendegesteinen häufig auf das Innigste vergesellschaftet und sein Augit selten deutlich ausgebildet ist, so war jene Ansicht auch ganz erklärlich. Seine neuere Bearbeitung durch eine Reihe von Forschern hat endlich mehr und mehr Klarheit gebracht, wenn man auch noch nicht über ihn einig geworden ist; denn während Doelter[2]) und Boricky[3]) den Melaphyr als selbstständige Felsart aufrecht erhalten wollen, vereinigen ihn Zirkel[4]) und Haarmann[5]) mit dem Diabas, der in gewissen Abänderungen olivinführend erkannt wurde wie der Melaphyr und besonders in der körnigen Varietät diesem nahe verwandt ist. Der Olivingehalt verknüpft das Gestein aber eben so wohl mit den echten Basalten, denen echter Melaphyr häufig täuschend ähnlich sieht und mit denen er auch die in den echten Dia-

---

[1]) Hornblende (und Magnesiaglimmer) kommt in den echten Melaphyren entgegen früheren Annahmen nur selten, häufiger Orthoklas vor; Quarz wurde auch nur in einzelnen Fällen beobachtet, ebenso Nephelin. Hornblendeführende Melaphyre würden als Gesteinsvarietät den Hornblende-Basalten parallel gehen.

[2]) Ueber die mineralogische Zusammensetzung der Melaphyre und Augitporphyre Südtirols. Tschermak's mineral. Mitth. 1876, 289.

[3]) Petrographische Studien an den Melaphyrgesteinen Böhmens. Archiv der naturw. Landesdurchf. Böhmens 3, 2. 1876.

[4]) Basaltgesteine, 198.

[5]) Mikroskop. Untersuch. über die Zusammens. der Melaphyre. Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Ges. 1874, 436.

basen weniger entwickelte, gewöhnlich glasige Beschaffenheit eines grossen Theiles der Grundmasse gemein hat. Möhl hat die Schliffe von mehreren hundert Melaphyren untersucht und alle Basalttypen vom glasigen, pechsteinartigen bis zum grob doleritischen constatirt. Der Melaphyr tritt als Vorläufer des Basaltes auf, petrographisch schliesst er sich dem Diabas an.

Bleiben wir dabei, die augitischen Massengesteine in ältere und jüngere zu theilen, wie ich es in meiner früheren Arbeit gethan, so fällt der Melaphyr sammt dem Augitporphyr (Diabasporphyr) der Diabasgruppe anheim und ist etwa als eine durch ihre gewöhnlich ausgezeichnete Fluctuationsstructur der Grundmasse als Eruptivgestein besonders deutliche, dem Basalt ähnliche Abart des Diabases[1]), als basaltartiger Diabas aufzuführen. Danach würde der Diabasit, Diabas mit seinen Varietäten, den bis in die Kreidezeit[2]) reichenden älteren und der Basaltit, Basalt mit seinen Varietäten, den jüngeren Typus der augitischen basischen Massengesteine repräsentiren. Die Bezeichnung Basaltit oder Augitbasaltit auch auf den Melaphyr anzuwenden, wie es Möhl gewünscht[3]), halte ich nicht für opportun. Erwähnt sei noch ein Vorschlag von Allport[4]), den Namen Diabas sammt dem Melaphyr zu entfernen und beide mit dem Dolerit zu vereinigen.

Nachdem von Haarmann u. A. der Olivingehalt des Melaphyrs als ganz regelmässig aufgefunden worden, ist also diese Felsart als ein olivinführendes Plagioklas-Augitgestein, resp. als ein olivinführender Diabas anzusehen.

---

[1]) G. v. Rath rechnet in seiner Arbeit „der Monzoni im südöstlichen Tirol" ebenso wie Tschermak (Porphyrgesteine Oesterreichs S. 113) das von G. Rose, sowie von v. Richthofen als Hypersthenit aufgeführte Gestein des Monzonistockes ebenfalls zum Diabas, gleichwie der sog. Hyperit von Åsby in Elfdalen von Törnebohm (N. Jahrb. f. Miner. 1877, 268) als Olivindiabas aufgefasst wird.

[2]) Hierher gehören die von Fraas gesammelten, von Möhl mikroskopisch untersuchten Melaphyre des Libanon.

[3]) N. Jahrb. f. Miner. 1875, 729.

[4]) Quart. Journ. of the Geol. Soc. 1874, 529.

Ich adoptire damit auch die von Rosenbusch[1]) aufgestellte Charakteristik, welcher im Melaphyr die porphyrartige Ausbildung der Olivindiabase annimmt, einer Gruppe von Gesteinen, welche sich von der Kohle bis in die Trias und Kreide hinein erstrecken.

Den augitischen Diabasgesteinen nahe verwandt sind jene vortertiären Massengesteine, welche statt Augit die diesem ähnlichen Mineralien Diallag, Enstatit und Hypersthen als wesentlichen Bestandtheil führen, also echter Gabbro, Norit und Hypersthenit, der mit Diabas oft verwechselte Palaeopikrit und der Pikrit aber zu den Olivingesteinen zu zählen.

Die Gemengtheile des echten Melaphyrs, ein Plagioklas, (daneben häufig Orthoklas) Augit, Olivin und Magnetit, sowie etwas Apatit konnten auch in den von mir untersuchten beiden Vorkommen von dem 1995 Met. ü. M. sich erhebenden Gran Mulatto nordöstl. von Predazzo im Fassathal constatirt werden. Ich habe gerade diese beiden, von mir selbst an Ort und Stelle entnommenen Repräsentanten zu einer genaueren Untersuchung gewählt, weil dieselben, dem für Eruptivgesteine so klassischen Boden des Fassathales in Südtirol angehörend, nahe zusammen vorkommen und doch ein ganz ungleiches Gefüge besitzen, ferner weil nur wenige Bauschanalysen von Fassamelaphyren bekannt sind. Die chemische Untersuchung wurde nach den früher von mir angegebenen Methoden[2]) ausgeführt, hinsichtlich der mikroskopischen Prüfung verdanke ich Herrn Prof. Möhl in Cassel sehr schätzbare Mittheilungen.

Die Fassaner Melaphyre und Augitporphyre gehören der Periode der oberen Trias an, jene von normalem Eruptivcharakter, diese als grossentheils untermeerische Ausbruchsmassen im Allgemeinen als Tuff- und Mandelgesteine sich darbietend. Dass zwischen beiden Gesteinen in der Gegend von Predazzo kein geologischer Unterschied besteht, ist auch

---

[1]) Mikroskop. Physiographie der massigen Gesteine. S. 389 ff.
[2]) Dies. Journ. [2] 6, 222 und N. Jahrb. f. Miner. 1872, 594.

von Doelter, welcher das Gebiet in den letzten Jahren behufs geologischer Detailaufnahmen wiederholt besuchte, neuerdings anerkannt worden.

Zwischen Turmalingranit und Syenit ist am Mulatto ein mächtiger Strom von Melaphyr hervorgebrochen, die Höhe des Berges einnehmend, der Hauptmasse nach porphyrartig ausgebildet, jedoch auch von dichteren aphanitischen Abänderungen durchsetzt. Dort schlug ich die zur Untersuchung verwendeten Stücke.

Porphyrartiger Melaphyr vom Gran Mulatto.

Die dunkelbläulichgraue Grundmasse dieses Gesteins, welche unter der Loupe fein und etwas lichter gesprenkelt erscheint, besteht fast zur Hälfte aus farblosem, durch beginnende Umwandlung stellenweise bräunlich getrübtem, meist mit winzigen opaken Magnetitkörnchen erfülltem Glase, die andere Hälfte wird aus Feldspath, Augit, Olivin und Magnetit gebildet.

Der Feldspath der Grundmasse tritt in scharfrandigen, wasserhellen Leisten von 0,1 Mm. Länge und 0,015 Mm. Breite auf, deren oft mehrere neben einanderliegend bald vor-, bald zurückspringend verwachsen sind und die grösstentheils feine trikline Streifung zeigen; Orthoklas scheint nicht vorhanden zu sein.

Der dem Feldspath an Menge fast gleich kommende Augit bildet bis 0,05 Mm. dicke Körner, die wieder aus Körnchen zusammengesetzt sind. Die Körner sind schon mehr oder weniger angegriffen, theils schmutzig rehbraun und trübe, aber noch lebhaft polarisirend, theils homogen seladon- bis oliven- und smaragdgrün und hin und wieder schwach dichroitisch. Dieses Umwandlungsproduct ist zwischen die benachbarten Feldspathleisten und in das Grundglas eingedrungen und erscheint hier in Lamellen, welche grösstentheils aus scharfrandig hexagonalen, stark dichroitischen Chloritblättchen bestehen.

Der Magnetit ist in gerundet eckigen Kryställchen von 0,012 bis 0,03 Mm. Dicke nicht sehr reichlich eingestreut

In der Grundmasse liegen bis 6 Mm. lange, 2,4 Mm. breite und 1 Mm. dicke, bläulich und grünlich weisse trikline Feldspathkrystalle und vereinzelte, bis 4 Mm. dicke schwarzgrüne Olivinkörner; hier und da treten winzige, metallisch glänzende Punkte auf.

Die porphyrischen Feldspathe besitzen ziemlich scharfe Randcontouren, sind nicht stark unregelmässig zersprungen und in der 0,06 bis 0,15 Mm. breiten Randzone ganz rein, hierauf nach innen in einer 0,4 bis 0,5 Mm. breiten Zone durch Dampf- und Glasporen, Einlagerungen von Magnetitkörnern und Augitlamellen, sowie bereits getrübte Partien mehr oder weniger verunreinigt, im Innern dagegen wieder auffallend rein. Die trikline Streifung ist bei vielen Individuen ausgezeichnet geradlinig, scharf und reich in Abständen von 0,006 bis 0,04 Mm. entwickelt, bei anderen fehlt sie in der klaren Randzone der Längsränder, an denen jedoch in den äusseren Theilen nicht selten 3—4 schmale Lamellen, wie angelagert, zum Vorschein kommen, während sie über die Kopfenden ungestört hinweggreift. Dass von beiden Kopfenden aus gleichsam zwei trikline Individuen in der Mitte des Krystalles gabelzinkig in einander geschoben sind, wurde mehrfach beobachtet, an einem Krystall auch sehr hübsch die Zusammensetzung aus abwechselnd um 86° gegen einander gedrehten triklinen Lamellen.

Der Olivin ist fast wasserhell mit schmutzig blaugrünem Stich, unregelmässig von Sprüngen durchzogen, am Rande trüb graugrün gekörnt und hier mit secundären Magnetitkörnchen erfüllt, die sich auch putzenweise an Sprungerweiterungen im Innern vorfinden. Auch Dampf- und Flüssigkeitsporen zeigten sich mehrfach.

Im Olivinkornaggregat sind auch einige etwa 0,3 Mm. dicke, licht bräunliche, in nahezu rhomboëdrische Stücke zersprungene Augitkörner eingeklemmt, die nur einen schmalen grünlichen Saum haben, wogegen an anderen Stellen Zusammenrottungen von Augitkörnern fast gänzlich in eine ölbis smaragdgrüne, dichroitische (zwischen lebhaft gelblich olivengrün und opak schwarzgrün wechselnd), parallelfaserige, uralitartige Substanz verwandelt sind.

Bis 0,6 Mm. dicke Körner von Titaneisen sind nur sehr zerstreut und Apatit in 0,03 Mm. dicken, hellen, scharfen Hexagonen nebst einigen zugehörigen basisch zerstückten Nadeln noch spärlicher aufzufinden. Vielleicht dürften auch die höchst feinen, kaum 0,04 Mm. langen farblosen Nädelchen, welche sehr vereinzelt in dem Grundmasseglas, sowie im Augit und Feldspath der Grundmasse stecken, dem Apatit zuzurechnen sein.

Das Gestein von splittrig unebenem Bruche zeigte ein spec. Gew. von 2,793 bei 17°. Das Pulver ist hellgrünlich grau, geglüht hellbräunlich.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschlossen.	Von Salzsäure aufgeschlossen.
Kieselsäure	55,02	37,38	17,64
Titansäure	0,40	—	0,40
Thonerde	21,72	9,65	12,07
Eisenoxyd	2,29	—	2,29
Eisenoxydul	4,53	1,24	3,29
Manganoxydul, Kupfer, Baryt	Spur	—	—
Kalk	6,77	2,47	4,30
Magnesia	1,83	0,69	1,14
Natron	2,72	2,21	0,51
Kali	3,41	2,75	0,66
Wasser	0,40	—	0,40
Phosphorsäure	0,37	—	0,37
Kohlensäure, Chlor, Schwefel	Spur	—	—
	99,46	56,39	43,07

Zur Vergleichung lasse ich 3 Bauschanalysen porphyrartigen Melaphyrs von Predazzo hier folgen:

1) Vom Massiv des Mulatto von Szameit (Tschermak, Porphyrgest. Oesterreichs S. 127); spec. Gew 2,875.

2) Vom Südabhang des Mulatto von v. Rath (Verh. d.

naturw. Ver. d. preuss. Rheinl. u. Westph. Sitzungsber. 1863, 27); spec. Gew. 2,878.

3) Aus Val Gordone (Sacina) von Wolff (Tschermak, Porphyrgest. Oesterr. S. 128); spec. Gew. 2,795.

	1.	2.	3.
Kieselsäure	52,95	51,25	52,48
Thonerde	19,25	14,00	19,50
Eisenoxyd	4,57	3,24	5,40
Eisenoxydul	4,69	12,14	3,27
Kalk	9,12	7,79	7,33
Magnesia	4,12	3,81	3,02
Natron	2,09	2,44	3,04
Kali	2,42	3,54	3,97
Wasser	0,71	1,07 (Gl. V.)	3,15
Kohlensäure	0,34		
	100,26	99,46	100,16

Aphanitischer Melaphyr vom Gran Mulatto.

Des gangförmigen Auftretens dunkler dichter Abänderungen im porphyrischen Melaphyr des Mulatto ist bereits durch v. Richthofen Erwähnung geschehen.[1])

Das vorliegende dichte schwarzgraue, schwarzem Kieselschiefer nicht unähnlich aussehende, sehr zähe, im Schliffe erst bei grosser Dünne zur Durchscheinheit zu bringende Gestein zeigt bei der mikroskopischen Ansicht ein Chaos von trüb braunen und grünlichen Körnchen, welche Augit vermuthen lassen, ferner zu bis 0,03 Mm. dicken, unregelmässigen Putzen aggregirte Körnchen von Magnetit in einem wasserhellen Grunde. Diesem fehlen Krystallbildungen, und nur die Polarisationserscheinungen lassen darauf schliessen, dass er theils aus Feldspath, theils aus amorphem Glase bestehen müsse. Hin und wieder treten wasserhelle, polarisirende Partikel in rechteckiger Gestalt von 0,04 Mm. Länge und 0,01 bis 0,02 Mm. Breite hervor, die wohl als Feldspath zu deuten sind, an denen indessen weder trikline Streifung noch orthoklastische Zwillungsbildung zu entdecken ist. Der Magnetit ist mehrfach zu unregelmässigen, bis 0,5 Mm. breiten,

[1]) Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. Wissensch. in Wien 34, 402.

vielfach verzweigten Streifen zusammengerottet, den Schliff wie ein dunkles Adernetz durchziehend. Offenbar alte, feine Sprünge sind jetzt durch eine wasserhelle, mit grünen Schüppchen (Chlorophaeit?) vom Rande aus stellenweise durchsetzte, winzige Flüssigkeitsporen führende Substanz erfüllt, die nach ihrer lebhaften Polarisation und Härte Quarz sein könnte.

Das spec. Gew. dieses dichten Melaphyrs beträgt 2,904 bei 17°; sein Pulver ist grünlich grau, geglüht bräunlich. Die Zusammensetzung ist folgende:

	Im Ganzen.	Von Salzsäure nicht aufgeschlossen.	Von Salzsäure aufgeschlossen.
Kieselsäure	51,41	33,14	18,27
Titansäure	0,64	—	0,64
Thonerde	19,36	7,05	12,31
Eisenoxyd	4,28	—	4,28
Eisenoxydul	6,64	1,28	5,35
Manganoxydul, Kupfer, Baryt	Spur	—	—
Kalk	7,43	2,68	4,75
Magnesia	2,86	1,08	1,78
Natron	2,70	1,59	1,11
Kali	1,81	0,92	0,89
Wasser	0,39	—	0,39
Phosphorsäure	0,42	—	0,42
Kohlensäure, Chlor, Schwefel	Spur	—	—
	97,93	47,74	50,19

Die Deutung aller Bestandtheile eines Melaphyrs aus dessen mikroskopischer und chemischer Analyse ist eine nicht minder schwierige und penible Aufgabe wie bei dem Diabas. Es erübrigen mir in dieser Hinsicht noch einige Worte über den triklinen Feldspath.

Ich habe früher gezeigt, dass der Feldspath der Diabase in der Regel Oligoklas ist; eben solcher dürfte den meisten Melaphyren eigen sein, wie u. A. auch Tschermak an-

nimmt[1]); beide zeigen ein ähnliches Verhalten. Feldspathkrystalle aus Melaphyren für die Analyse rein zu isoliren, ist gewöhnlich unmöglich.[2]) Eine Ausnahme bildet der eigenthümliche, neben porphyrartig eingelagerten grossen, schwarzen Hornblendekrystallen bis 3 Cm. grosse wasserhelle Plagioklase enthaltende Melaphyr vom Südabhang des Monte Mulatto. Letztere wurden bereits durch Herrn v. Rath näher untersucht.[3]) Ich habe einem Handstücke von dort ebenfalls klare, anscheinend reine Plagioklaskrystalle entnommen und dieselben nach sorgfältigem Auslesen analysirt.

Plagioklas aus dem hornblendeführenden Melaphyr des Monte Mulatto.

	v. Rath. Spec. Gew. 2,663. Glühverl. 0,26 %.	Petersen. Spec. Gew. 2,674.
Kieselsäure	60,35	62,84
Thonerde	25,45	23,53
Kalk	5,14	5,50
Magnesia	0,03	Spur
Natron	7,63	7,65
Kali	1,21	1,15
Wasser, Kohlensäure	—	Spur
	99,81	100,67

v. Rath fasst diesen Feldspath als Andesin auf. Ich fand etwas mehr Kieselsäure. Berücksichtigt man ferner, dass auch bei anscheinend ganz reinem Material Essigsäure hier und da ein wenig anhängendes Kalkcarbonat und Apatit auszog, also der Kalk eher etwas zu hoch ausgefallen sein kann, so liegt auch hier die Oligoklasmischung wohl am nächsten.

[1]) Porphyrgest. Oesterr. S. 126.

[2]) Einem melaphyrartigen Gestein von Tissi Tacharat im afrikanischen Atlasgebirge, welches Herr K. v. Fritsch von dorther mitbrachte, konnte ich ziemlich grosse Plagioklase entnehmen. Die Analyse erwies sie weit unreiner, als ich für möglich gehalten.

[3]) Pogg. Ann. 144, 242.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Schimmelpilze;

von

N. Sieber.

Die zahlreichen Untersuchungen über die Schimmelpilze der letzten Jahre sind vorwiegend morphologischen Inhalts. In biologischer Hinsicht ist hauptsächlich die Thatsache, dass die Schimmelpilze nur an der Luft vegetiren können und bei Luftausschluss verkümmern, dass sie folglich des Sauerstoffs zu ihrem Leben bedürfen, vielfach experimentell bewiesen worden. Während die Hefe und verschiedene Formen der Spaltpilze bei völliger Abwesenheit des Sauerstoffs leben und sich vermehren können, und gerade deshalb fermentative Processe hervorrufen, vermögen dies die Schimmelpilze nur in sehr beschränktem Grade, und gehen nach einiger Zeit bei Sauerstoffausschluss zu Grunde.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff entwickeln sich z. B. die Sporen von Mucor-Mucedo in einer zuckerhaltigen Nährlösung zu einem üppigen Mycelium, und es tritt vorerst keine Gährung ein, sondern der Pilz verbrennt gleichzeitig mit seiner Entwickelung die organische Substanz zu Wasser und Kohlensäure (und vielleicht noch anderen, weniger hoch oxydirten Produkten). Bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen entwickeln sich die Mucor-Sporen direct zu Mucor-Hefezellen, die sich durch Sprossung vermehren. Es findet die Bildung von Alkohol aus Zucker statt, die jedoch sehr schwach ist, so dass die Nährflüssigkeit nur wenige Procente Alkohol (etwa 3 Proc.) enthält, und nach längerem Verweilen sterben die in der Nährlösung untergetauchten Zellen ab.[1]) Genau so verhält es sich nach den Untersuchungen von Fitz[2]), Brefeld[3]) und Pasteur[4]) mit dem Mucor racemosus.

[1]) Albert Fitz, Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 53.

[2]) Fitz, das. 1876, S. 1352.

[3]) Untersuchungen über Alkoholgährung 2, Würzb. phys.-medic. Gesellsch. 1874.

[4]) Etudes sur la bière, S. 133 u. 134.

Schon früher fand übrigens van Tieghem[1]), dass Penicillium und Aspergillus niger gegen Gerbsäure sich ähnlich wie die Mucor gegen Zuckerlösungen verhalten. Bei reichlichem Sauerstoffzutritt verbrennen die erstgenannten Pilze die Gerbsäure vollständig, und zugleich wird ihre eigene Masse beträchtlich vermehrt, bei Abwesenheit von Sauerstoff wird die Gerbsäure in Gallussäure und Glucose gespalten und die Vermehrung der Pilzmasse ist nur eine geringe. Man kann mit Recht den Gährung bewirkenden Spross- und Spaltpilzen die Schimmelpilze als diejenigen gegenüber stellen, die des Sauerstoffs nothwendig bedürfen, mit welchem sie die organischen Bestandtheile der Nährlösungen verbrennen. Ob die Oxydation der organischen Substanzen durch die Schimmelpilze eine vollständige ist, das heisst: ob nur die Endprodukte derselben: Kohlensäure, Wasser, salpetrige und Salpetersäure dabei auftreten, oder ob noch unvollständige Oxydationsprodukte und in welchen Mengen dabei gebildet werden, das ist bis jetzt für die wenigsten Näsrlösungen untersucht worden. Zweifellos aber müssen dabei auch synthetische Processe und Bildung complexer organischer Materie stattfinden, schon deshalb, weil gerade bei reichlicher Sauerstoffzufuhr die üppigste Vegetation der Schimmelpilze, und somit der Aufbau ihrer eigenen Leibessubstanz geschieht.

Analysen der die Alkoholgährung bewirkenden Hefezellen sind in zahlreicher Menge vorhanden. Auch die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien haben kürzlich Nencki und Schaffer[2]) untersucht.

Nur über die Zusammensetzung der Schimmelpilze, wenn wir von hier und da zerstreuten und wenig übereinstimmenden Angaben absehen, ist bis jetzt noch keine systematische chemische Untersuchung ausgeführt worden.

Die nahe Verwandtschaft der Schimmelpilze zu den Spross- und Spaltpilzen einerseits, und andererseits ihre so gänzlich verschiedenen biologischen Verhältnisse machen es

[1]) Compt. rend. 1867, **65**, 1091—1094.
[2]) Dies. Journ. [2] **20**, 1879.

wünschenswerth, die chemische Zusammensetzung der Schimmelpilze eingehender zu untersuchen. Der Umstand, dass dies bis jetzt noch nicht geschehen ist, veranlasste mich, eine Reihe von Vorprüfungen zur Orientirung und Auffindung von Untersuchungsmethoden anzustellen. Hierin liegt auch der Grund, dass mein Vorhaben durchaus noch nicht mit der gewünschten Vollständigkeit erreicht werden konnte. Die bis jetzt erhaltenen Resultate geben nur Anhaltspunkte für die weiteren Untersuchungen, die ich, sobald es meine Zeit gestattet, wieder aufnehmen werde.

Die Hauptbedingung war zunächst Beschaffung eines reinen, von anderen Organismen, namentlich von Spaltpilzen, freien Materials.

Aehnlich wie Nägeli und Loew[1]) in ihrer Arbeit über die Fettbildung bei den Pilzen, habe ich zur Verhinderung der Spaltpilzentwickelung der Nährlösung Phosphorsäure zugesetzt. Um zu sehen, welchen Einfluss die Verschiedenheit der organischen Bestandtheile der Nährlösung auf die chemische Zusammensetzung des Schimmels ausübt, wurden zwei verschiedene Nährlösungen — die eine aus Zucker und Gelatine, die andere aus Zucker und Salmiak bestehend — aufgestellt. Ihre Zusammensetzung war in 1000 Theilen folgende:

	I.	II.
Wasser	954,895	928,895
Zucker	20,0	48,0
Gelatine	10	—
Salmiak	—	8
Freie Phosphorsäure (P_2O_5)	10	10
Schwefelsäure (SO_3)	0,25	0,25
Chlor (Cl)	0,075	0,075
Kali (K_2O)	4,5	4,5
Natron (Na_2O)	0,06	0,06
Kalk (CaO)	0,2	0,2
Magnesia (MgO)	0,02	0,02

Um eine möglichst grosse Oberfläche der Luft auszusetzen, befanden sich die Nährlösungen in breiten, flachen

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 97.

Schalen, welche lose mit Glasplatten zugedeckt waren. In diese Nährlösungen wurden Sporen und Fäden von Penicillium und Aspergillus glaucus ausgesäet. In 4 bis 5 Tagen bildete der Schimmel in beiden Nährlösungen isolirte Inseln, welche sich rasch vergrösserten und schon nach 10 Tagen eine gleichmässige, anfangs dünne, später immer dickere (bis zu 3 Mm.) Haut auf der Oberfläche bildeten. Diese Mycoderma-Schicht wurde von Zeit zu Zeit durchgebrochen und in die Flüssigkeit untergetaucht, worauf sich regelmässig neue Vegetationen an der Oberfläche einstellten. Die von Zeit zu Zeit vorgenommene mikroskopische Untersuchung ergab, dass in der Nährlösung aus Salmiak und Zucker vorwiegend Aspergillus glaucus sich entwickelt hat. In der Nährlösung aus Gelatine und Zucker waren ausserdem Penicillium und Mucor Mucedo vorhanden. Die Ernte aus den beiden Nährlösungen war verschieden. Während ich nach $2^1/_2$ monatlichem Stehen bei Zimmertemperatur für je einen Liter der aus Salmiak und Zucker bestehenden Nährlösung durchschnittlich 31 Grm. Pilzmasse mit 5,4 Grm. trockner Substanz erhielt, war die Ernte für je 1 Liter der Gelatine und Zuckerlösung nach 3monatlichem Stehen nur 8 Grm. Pilzmasse mit 1,4 Grm. trockner Substanz.

Die chemische Analyse, welche natürlich nicht getrennt an den Mycelien und Sporen ausgeführt werden konnte, geschah auf folgende Weise:

Die abgehobene Haut wurde in einem Porcellan-Mörser zerrieben, sodann auf dem Filter zur Entfernung der Nährlösung so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr sauer reagirte. Man liess nun die Pilzmasse einige Stunden auf dem Fliesspapier liegen, bis das mechanisch anhängende Wasser aufgesogen wurde, sodann wurde die Substanz behufs der Wasserbestimmung in trockne, gewogene Porcellantiegel gebracht. Das Trocknen geschah im Luftbade bei 110° bis 115° bis zum constanten Gewicht.

Die entwässerten Schimmelpilze wurden in einem Achat-Mörser fein gepulvert, sodann eine abgewogene Menge der-

selben in dem Extractionsapparat[1]) auf getrocknete gewogene Faltenfilter gebracht. Die trockne Substanz wurde zuerst mit Aether, nachher mit Alkoholdampf so lange behandelt, bis beide von der Pilzsubstanz nichts mehr aufnahmen. Der ätherische Auszug enthält nicht nur Fett, sondern auch Farbstoff und in geringer Menge eine krystallinische Substanz, die aber hauptsächlich von Alkohol aufgenommen wird. Von dieser in der Kälte aus dem Aetherauszuge auskrystallisirten Substanz wurde der ätherische Auszug in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt, der Aether abdestillirt, und der Rückstand zunächst auf dem Wasserbade, hierauf im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Aus den alkoholischen Extracten schied sich beim Erkalten in grösserer Menge die gleiche krystallinische Substanz aus, welche auch vom Aether gelöst wurde. Der Alkoholextract wurde davon filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Bei den aus Gelatine und Zucker erhaltenen Schimmelpilzen bestand der alkoholische Rückstand vorwiegend aus der krystallinischen Substanz, mit nur wenig harzigen klebrigen Materien vermengt. Umgekehrt enthielt der alkoholische Auszug des Schimmels aus Zucker und Salmiak fast nur harzige Substanzen.

Da ich die Natur der in Alkohol löslichen Substanzen zuerst kennen lernen wollte, so wurde der alkoholische Auszug nicht direct gewogen, sondern dessen Gewicht aus dem Verlust nach der Extraction mit Alkohol und Aether und nach Abzug des ätherischen Auszuges berechnet.

Der mit Aether und Alkohol extrahirte Rückstand wurde wiederum bei 100° getrocknet, gewogen und für Asche- und Elementar-Analysen verwendet. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

---

[1]) Zu diesen Extractionen benutzte ich den gleichen Apparat, wie ihn Nencki und Schaffer zu der Entfettung der Fäulnissbacterien angewendet und in ihrer Abhandlung (dies. Journ. 1879, **20**, 405) abgebildet haben. Eine vortheilhafte Abänderung des Apparates bestand nur darin, dass der Vorstoss nicht mit dem Trichterrohr mittelst eines durchbohrten Korkes verbunden, sondern direct auf das Trichterrohr aufgeschliffen war.

A. Schimmelpilze aus Zucker und Gelatine.

Wasserbestimmung.

I. 21,4414 Grm. frischer Pilze verloren bis zu constantem Gewichte getrocknet, 18,0812 Grm. oder 84,328 % Wasser.

II. 30,7257 Grm. verloren nach dem Trocknen 26,1473 Grm. oder 85,09 % Wasser.

Alkohol- und Aetherextract-Bestimmungen.

12,7808 Grm. der trocknen Pilzmasse wogen nach der Extraction mit Alkohol und Aether 9,5117 Grm. Das Gewicht der in Alkohol und Aether löslichen Stoffe war also 3,2691 Grm. oder 25,57 %. Davon waren nur in Aether gelöst 2,394 Grm. oder 18,7 %.

Elementare Zusammensetzung der mit Alkohol und Aether extrahirten Pilze.

Aschebestimmung.

I. 0,4171 Grm. trockner Substanz im Platintiegel geglüht hinterliessen 0,0269 Grm. oder 6,44 % Asche.

II. 0,2536 Grm. Substanz gaben 0,0242 Grm. oder 6,7 % Asche. Die Asche bestand vorwiegend aus phosphorsaurem Kali, Kalk und Magnesia. Sie enthielt ferner Spuren von Eisen und keine Schwefelsäure.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,262 Grm. der aschehaltigen Substanz = 0,246 Grm. aschefreier Substanz mit CuO verbrannt, gaben 15,3 Ccm. N-Gas bei 708 Mm. Bar. und 11,6° oder 6,46 % N = 6,88 % aschefrei.

II. 0,2148 Grm. = 0,2135 Grm. aschefr. Subst. gaben 13,4 Ccm. N-Gas bei 708 Mm. Bar. und 15°, oder 6,7 % N = 6,79 % aschefrei.

C- und H-Bestimmungen.

I. 0,2141 Grm. = 0,2007 Grm. aschefreier Subst., mit CuO verbrannt, gaben 0,1293 Grm. H_2O und 0,3456 Grm. CO_2, also 44,0 % C und 6,71 % H oder 47,01 % C und 7,13 % H aschefrei berechnet.

II. 0,3167 Grm. = 0,2964 Grm. aschefreier Subst. gaben 0,1861 Grm. H_2O und 0,5149 Grm. CO_2 = 44,33 % C und 6,49 % H oder 47,36 % C und 6,95 % H aschefrei.

B. Schimmelpilze aus Salmiak und Zucker.

Wasserbestimmungen.

I. 46,9997 Grm. Subst. verloren nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte 40,321 Grm. oder 85,79 % Wasser.

II. 25,1518 Grm. Subst. verloren 21,5525 Grm. oder 85,69 % Wass.

Alkohol- und Aetherextract-Bestimmungen.

8,1403 Grm. der trocknen Schimmelmasse verloren mit Aether und Alkohol extrahirt 1,187 Grm. = 14,57 %. Davon waren nur in Aether gelöst 0,9118 Grm. oder 11,19 %.

Elementare Zusammensetzung der mit Alkohol und Aether extrahirten Pilze.

Aschebestimmung.

I. 0,4628 Grm. der extrahirten Schimmelpilze hinterliessen im Platintiegel geglüht 0,0041 oder 0,88 % Asche.

II. 0,2568 Grm. gaben 0,0022 Grm. oder 8,57 % Asche.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,3785 Grm. der aschehaltigen Subst. = 0,3753 Grm. aschefr. Subst. gaben 18,6 Ccm. N-Gas bei 20° und 712 Mm. Bar. oder 5,32 % N = 5,374 % aschefrei.

II. 0,326 Grm. = 0,3133 Grm. aschefreier Subst. gaben 16,2 Ccm. N-Gas bei 21° und 711 Mm. Bar. oder 5,34 % N = 5,58 % Stickstoff [1]) aschefrei.

C- und H-Bestimmungen.

I. 0,3365 Grm. = 0,3338 Grm. aschefreier Subst. gaben, mit CuO und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0,5675 Grm. CO_2 und 0,2096 Grm. H_2O oder 45,97 % C und 6,89 % H oder 46,36 % C und 6,97 % H aschefrei berechnet.

II. 0,2546 Grm. = 0,2524 Grm. aschefreier Subst. gaben 0,430 Grm. CO_2 und 0,1584 Grm. H_2O oder 46,03 % C und 6,90 % H oder aschefrei 46,43 % C und 6,97 % H.

Die mit Alkohol und Aether extrahirte Pilzsubstanz besteht wesentlich aus Eiweiss und Cellulose. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, löste sie sich zum grössten Theil darin auf, und das Filtrat, mit NaHO übersättigt und mit Kupferoxydlösung versetzt, scheidet beim Erwärmen reichliche Mengen von Kupferoxydul ab. In der Voraussetzung, dass die Eiweisssubstanzen der Schimmelpilze, ähnlich wie die der Spaltpilze und der Hefe, hauptsächlich aus Mykoproteïn bestehen,

[1]) Diese Stickstoffbestimmungen wurden in dem von König modificirten Zulkowsky'schen Apparate (Ber. Berl. chem. Ges. 1870) ausgeführt. Bei der Berechnung des Gasvolumens wurde daher von dem Barometerstande nicht die Spannkraft des Wasserdampfes, sondern die der 20proc. Kalilauge in Abzug gebracht.

habe ich 3 bis 4 Grm. der trocknen, mit Alkohol und Aether extrahirten Substanz mit dem 50fachen Gewicht 1proc. Kalilauge auf dem Wasserbade etwa 12 Stunden lang digerirt. Hierauf wurde von dem Ungelösten filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit concentrirter Kochsalzlösung versetzt. Es entstand eine sehr schwache Trübung, und erst nach mehrstündigem Stehen setzte sich am Boden ein flockiger Niederschlag ab, der, abfiltrirt, mit Millon'schem Reagens versetzt, sich roth färbte und nach dem Trocknen auf Platinblech verbrannt, den Geruch nach verbranntem Horn verbreitete. Ich habe diesen Versuch mit gleichem Resultat im grösseren Maassstabe wiederholt: 500 Grm. frische, in phosphorsäurehaltiger Nährlösung gezüchtete Schimmelpilze wurden zunächst durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit, und dann mit 4fachem Gewichte 1proc. Kalilauge auf dem Wasserbade digerirt. Die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt, gab einen flockigen Niederschlag, der sich aber weder in Wasser, noch in verdünnter Säure löste und kein Acidalbumin, sondern ein Umwandlungsprodukt der Schimmel-Cellulose war. Es geht hieraus hervor, dass das Mykoprotein für die Ferment-Organismen, wie Hefe und Spaltpilze, eine charakteristische und ihnen eigenthümliche Eiweisssubstanz ist. Die Schimmelpilze, welche nur unter für ihr Leben ungünstigen Verhältnissen — bei ungenügender Sauerstoffzufuhr — Fermentationen bewirken, enthalten diesen Eiweisskörper nicht. Es bedarf daher weiterer Untersuchungen, um die Natur der in Schimmel enthaltenen Eiweisssubstanzen zu charakterisiren. Berücksichtigt man übrigens den Umstand, dass Schimmelpilze in Nährlösungen, welche 1 pCt. und mehr an freier Säure enthalten, vortrefflich gedeihen und andrerseits die Leichtlöslichkeit des Mykoproteïns in verdünnten Säuren, so war es von vornherein zu erwarten, dass die Eiweisssubstanzen des Schimmels andere Eigenschaften als das Mykoprotein haben müssen.

Ich habe ferner die Alkohol- und Aetherextracte der Schimmelpilze genau nach dem von Hoppe-Seyler[1]) an-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 378.

gegebenen Verfahren auf den Gehalt an Lecithin untersucht. Es gelang mir auch, durch Kochen des Aetherextractes mit Aetz-Barytlösung, sowohl die Bildung der Phosphorsäure nachzuweisen, als wie auch ein in Nadeln krystallisirendes Platinsalz darzustellen, das seiner Bildung nach wohl Cholinplatindoppelsalz sein könnte. Selbstverständlich ist damit nicht mit Sicherheit die Anwesenheit des Lecithins nachgewiesen; allein auf Grund dieser Reactionen ist das Vorkommen des Lecithins oder ihm ähnlicher Substanzen sehr wahrscheinlich.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, die Natur und die Zusammensetzung der oben erwähnten, aus den ätherischen und alkoholischen Extracten auskrystallisirten Substanz zu ermitteln. Die in Aether und Alkohol nur wenig, in Wasser dagegen sehr leicht löslichen Krystalle konnten nur mit grossen Verlusten von der ihnen anhaftenden klebrigen Substanz befreit werden. Nach manchen Versuchen habe ich es noch am zweckmässigsten gefunden, die wässrige Lösung der Substanz mit Bleiessig zu fällen, wodurch nicht die Substanz, wohl aber die Verunreinigungen grösstentheils gefällt werden. Aus dem entbleiten und eingedampften Filtrate scheidet sich die Substanz in weissen Krystallnadeln aus, die zwischen Fliesspapier abgepresst von der syrupigen Mutterlauge befreit und so rein erhalten wurden.

Die geringe Menge der so erhaltenen reinen Substanz machte aber jede weitere Untersuchung unmöglich. Unter der Annahme, dass die mit Aether und Alkohol extrahirten Schimmelpilze ausser Aschebestandtheilen nur noch aus Eiweiss und Cellulose bestehen und der Stickstoffgehalt des Eiweisses gleich 16 pCt. festgesetzt wird, ergiebt sich für 100 Theile trockner Schimmelpilze folgende Zusammensetzung:

Trockne Schimmelpilze aus Gelatine und Zucker.

In Aether lösliche Materie	18,70
In Alkohol „ „	6,87
Asche	4,89
Eiweiss	29,88
Cellulose	39,66
	100,00

Trockne Schimmelpilze aus Salmiak und Zucker.

In Aether lösliche Materie	11,19
In Alkohol „ „	3,36
Asche	0,73
Eiweiss	28,95
Cellulose	55,77
	100,00

Die auf Gelatine und Zucker gewachsenen Schimmelpilze haben demnach einen bedeutend höheren Gehalt an in Alkohol und Aether löslichen Materien und Asche. Der gefundene Eiweissgehalt ist in beiden Sorten ziemlich das gleiche. Sehr auffallend ist der geringe Aschegehalt in den aus Zucker und Salmiak erhaltenen Pilzen. Die Cellulose macht hier mehr als die Hälfte der trocknen Substanz aus.

Die Aufgabe der nächsten Untersuchung wird darin bestehen, die Natur und Zusammensetzung der Extractivstoffe, namentlich der in Alkohol löslichen krystallinischen Substanz, ferner des Eiweisses und der als Cellulose bezeichneten Substanz festzustellen.

Von Interesse wird es ferner sein, die Aenderung zu ermitteln, welche die Nährlösung durch die Pilzvegetation erlitten hat. Zur Zeit, da ich die Schimmelpilze aus der Nährlösung für die Untersuchung genommen habe, war in ihr kein Zucker mehr vorhanden.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki.

Ueber Phloron und Xylochinon;

von

E. Carstanjen.

A. Rommier und F. Bouilhon[1]) fanden i. J. 1862, dass eine Mischung von zwei Theilen Kreosot mit drei Theilen

[1]) Compt. rend. 55, 214. — Dies. Journ. 88, 254.

concentrirter Schwefelsäure, nach dem Verdünnen mit chromsaurem Kali oder mit Braunstein destillirt, eine gelbe, chinonartig riechende Verbindung gebe, welche sie Phloron nannten. Sie erkannten die Chinonnatur des Körpers durch die Fähigkeit desselben, mit schwefliger Säure eine in Wasser lösliche und krystallisirbare Hydroverbindung zu liefern. — Der Körper schmolz bei 60°—62°; beim Auflösen in Wasser blieb ein Theil ungelöst, welcher, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 125° schmolz. Den bei 60°—62° schmelzenden Körper nannten Rommier und Bouilhon Phloron, den bei 125° schmelzenden, welchen sie als dem ersten isomer betrachteten, Metaphloron. Beide — so glaubten dieselben — ständen zum Kresol in demselben Verhältniss, wie das Chinon zum Phenol. Es war diese Auffassung um so sonderbarer, als die Analyse die Formel $C_8H_8O_2$ ergeben hatte, während das Kresol nur sieben Kohlenstoffatome enthält.

Augenscheinlich denselben Körper erhielten Gorup-Besanez und von Rad[1]) 1868 aus dem rheinischen Buchenholztheerkreosot. Sie geben keine Schmelzpunkte an, erklären aber ihr Phloron mit dem von Rommier und Bouilhon identisch und geben nur noch an, dass die Verbindung in concentrirter kochender Salzsäure gelöst, beim Erkalten weisse Krystalle ausscheide, welche sie für Chlorhydrophloron halten. In der Literatur fehlen nun weitere Angaben bis zum J. 1880, wo Nietzky[2]) aus Xylidin ein Xylochinon darstellte und für wahrscheinlich mit Metaphloron identisch erklärte. Dies Xylochinon schmolz bei 125°, die entsprechende Hydroverbindung bei 212°. Concentrirte Salzsäure verwandelt dies Chinon in eine farblose Substanz, welche Nietzky für Monochlorhydroxylochinon hält. Nietzky scheint den Körper für ein Derivat des Metaxylols zu halten, da er angiebt, dass das Xylidin, aus welchem er entstand, der Hauptsache nach Amidometaxylol gewesen sei.

Die widersprechenden Angaben über den Schmelzpunkt des aus den Phenolen des Steinkohlentheeröles dargestellten

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 560.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 470.

Phlorons liessen es wünschenswerth erscheinen, die Angaben hierüber zu revidiren. Ich bediente mich zu diesem Zwecke der sogenannten „gelben Carbolsäure", die von der Firma Behrend und Schrader (in Alt-Schönefeld) in den Handel gebracht wird und die nach dem Auskrystallisiren des besser verwerthbaren krystallisirten Phenols hinterbleibt. Eine Vorprobe hatte gezeigt, dass die Lösung des Oels in Schwefelsäure, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Braunstein destillirt, eine ziemliche Menge sogenannten Phlorons lieferte. Der Siedepunkt der gelben Carbolsäure stieg von 194° bis 235°, und zwar gingen von 1500 Grm.:

1)	von	194°	bis	198°	über	620	Grm. Oel,
2)	„	198°	„	202°	„	500	„ „
3)	„	202°	„	208°	„	200	„ „
4)	„	208°	„	215°	„	120	„ „
5)	„	215°	„	235°	„	60	„ „

Die betreffenden Mengen ergaben, in Schwefelsäure gelöst und mit Braunstein destillirt, die nachstehenden Mengen abgepressten und trocknen Phlorons:

1)	3,76 Grm.	=	0,61 %
2)	3,64 „	=	0,73 „
3)	2,10 „	=	1,05 „
4)	1,05 „	=	0,87 „
5)	0,40 „	=	0,66 „

Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen schwanken bedeutend. 1) beginnt bei 68° zu schmelzen und ist bei 86° ganz flüssig, 2) schmilzt zwischen 75° und 95°, 3) zwischen 85° und 100°, 4) zwischen 87° und 102°, 5) zwischen 100° und 105°.

Nachdem ich aus einer grossen Menge gelber Carbolsäure etwa 50 Grm. trocknes rohes Phloron erhalten hatte, versuchte ich die Trennung des offenbar vorliegenden Gemenges. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten eine einheitliche Substanz, die sich schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als vollkommen rein erwies. Der Körper krystallisirt in langen, biegsamen Nadeln von schön goldgelber Farbe und schmilzt genau bei 123,5°. Er ist in kaltem Alkohol schwer, in

heissem leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. In Wasser ist er nur in der Wärme und zwar wenig löslich; leicht wird er dagegen von Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,555 Grm. lieferten 1,435 Grm. CO_2 und 0,306 Grm. H_2O, entsprechend 70,5 % C und 6,1 % H.

Das Xylochinon enthält 70,6 % C und 5,9 % H.

So einfach die Reindarstellung dieses Körpers ist, so schwierig ist die Isolirung einer einheitlichen Substanz aus den alkoholischen Mutterlaugen. Bei weiterem Verdampfen derselben scheiden sich durch Abkühlung allerdings wieder nadelförmige gelbe Krystalle aus; dieselben sind jedoch nicht von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. — So erhielt ich folgende Zahlen:

39°—40°	49°	60°—68°
38°—40°	56°—58°	63°
50°—60°	70°	71°—72°
50°—56°	65°—70°	

Es lag also offenbar ein vom Xylochinon vollkommen verschiedener Körper, aber noch in unreinem Zustande, vor. — Alle Versuche, denselben vom Xylochinon zu trennen, scheiterten an den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Verbindungen. Beide sind leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. In Wasser sind beide schwer löslich, das Xylochinon allerdings noch schwerer wie die niedriger schmelzende Substanz, doch lässt sich auch aus diesem Lösungsmittel die letztere nicht frei von Xylochinon gewinnen. Das Verhalten gegen Alkohol habe ich bereits beschrieben, man kann aus demselben das bei 123,5° schmelzende Xylochinon zwar rein gewinnen, nicht aber die niedriger schmelzende Substanz. Ich versuchte nun eine Trennung der Hydroverbindungen. Nach Reduction durch Einleiten und Erwärmen mit schwefliger Säure resultirte eine weisse Krystallmasse, die ich zunächst aus Wasser umzukrystallisiren versuchte. Es zeigte sich bald, dass auch hier zwei verschiedene Substanzen vorlagen. Zunächst schieden sich aus kochendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen ab, deren Schmelzpunkt über 200° lag;

beim weiteren Eindampfen der Lösung krystallisirten ebenfalls Blättchen, deren Schmelzpunkt durchschnittlich zwischen 136° und 138° schwankte. Ich glaubte hier schon die Hydroverbindung des niedriger schmelzenden Chinons in den Händen zu haben; als dieselbe jedoch durch Oxydationsmittel wieder in ein Chinon übergeführt war, zeigten sich wieder die Schmelzpunkte 50°—56°, 60°—68° u. s. w. Beide Hydroverbindungen sind leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind beide schwer löslich, doch ist eine Trennung derselben durch diese Lösungsmittel nicht zu erzielen. Endlich fand ich im Benzol ein geeignetes Trennungsmittel für die Hydroverbindungen. Das Hydroxylochinon ist auch in kochendem Benzol sehr schwer löslich, die Hydroverbindung des niedriger schmelzenden Chinons löst sich in Benzol in der Wärme reichlich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung sehr schön in irisirenden Blättchen ab. — Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol können dieselben frei von Hydroxylochinon und rein erhalten werden.

Eine grössere Menge dieser Verbindung wurde durch rauchende Salpetersäure zum Chinon oxydirt. Dasselbe krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die weniger lang sind, als die des Xylochinons, und schmilzt constant bei 69°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,741 Grm. Substanz lieferten 0,3847 Grm. H_2O und 1,808 Grm. CO_2 (? die Red.), entsprechend 66,5 % C
5,7 „ H.

0,7185 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. H_2O und 1,8105 Grm. CO_2, entsprechend 68,75 % C
5,9 „ H.

Die Substanz ist Toluchinon: $C_7H_8O_2$ (welches 68,85 % C und 4,95 % H enthält). Ihre Eigenschaften stimmen vollständig mit den für diese Substanz bekannten überein.

Das sogenannte Phloron besteht also aus zwei verschiedenen und nicht isomeren Chinonen, dem Toluchinon und einem Xylochinon.

Es schien von Interesse, den Versuch zu machen, zu ermitteln, von welchem Xylol dieses Xylochinon herstammt.

Nimmt man für die Sauerstoffatome im Chinon die Parastellung an, so kann von jedem der bekannten Xylole nur ein Chinon existiren. Wenn es also gelang, die Sauerstoffatome aus unserem Chinon zu eliminiren, so musste das resultirende Xylol das einzig mögliche, also die Muttersubstanz unseres Chinons sein. Ich habe zu diesem Zwecke die Hydroverbindung des Chinons der Destillation mit Zinkstaub unterworfen und dabei eine, allerdings nur geringe Menge, eines Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher, durch Destillation über blankem metallischem Natrium gereinigt, in der Kälte erstarrte, und bei der Oxydation mittelst eines Gemisches von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure Terephtalsäure lieferte, ohne dass sich auch nur eine Spur von Isophtalsäure nachweisen liess.

Ich muss also annehmen, dass die Muttersubstanz unseres Chinons das Paraxylol ist, und dieses als Paraxylochinon bezeichnen. Wir werden später sehen, dass auch andere Darstellungsweisen desselben Chinons dafür sprechen, dass es die Paraverbindung ist.

Was das Vorkommen des Toluchinons im Phloron betrifft, so liegt zunächst der Gedanke nahe, dass dasselbe sich durch Oxydation aus einem der bekannten drei isomeren Kresole gebildet habe; bedenkt man aber, dass, so viel bekannt, kein Kresol bei der Oxydation Toluchinon giebt, so wird es viel wahrscheinlicher, dass das Toluchinon des Phlorons einem Xylenol seinen Ursprung verdankt; und zwar wäre dies dann ein Metaxylenol oder ein Orthoxylenol, in welchem die Hydroxylgruppe zu einer Methylgruppe in der Parastellung steht: vielleicht das flüssige Xylenol von Jacobsen.[1]) — Bei der Chinonbildung würde dann die eine Methylgruppe eliminirt, wie dies für die Bildung des Metaoxyxylochinons aus Mesitylendiamin von Fittig[2]) nachgewiesen wurde (s. später Bildung des Paraxylochinons aus Pseudocumenol, S. 430).

Da unser Xylochinon aus einem Phenol (der gelben Carbolsäure) entstanden war, so lag es nahe, aus Xylol die

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 24.
[2]) Das. 8, 16.

entsprechende Hydroxylverbindung darzustellen und die Sulfosäure der letzteren mit Braunstein zu destilliren, um Xylochinon zu gewinnen.

Ich habe zu diesem Versuche das käufliche Xylol verwendet, obgleich mir wohl bewusst war, dass dasselbe keine einheitliche Substanz ist. Einerseits aber waren zu jener Zeit die schönen Arbeiten von Jacobsen über die Trennung der Xylole noch nicht erschienen [die eben beschriebenen Versuche wurden nämlich vor nunmehr $3^1/_2$ Jahren angestellt], andrerseits hatte ich schon damals die Ueberzeugung, dass nur eins der möglichen Xylenole bei der Oxydation ein Chinon geben werde.

Käufliches Xylol von Kahlbaum in Berlin, constant bei 139°—140° siedend, wurde mit englischer Schwefelsäure im Kolben 5—6 Tage lang im Wasserbade erwärmt; die ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen und im Scheidetrichter von der noch oben aufschwimmenden geringen Oelschicht getrennt. Nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk wurde die Lösung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali zersetzt und das abfiltrirte Kalisalz zur Trockne verdampft. Nach dem Verschmelzen des Salzes mit Aetzkali, Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether, hinterblieb nach dem Verdunsten des letzteren ein Oel von phenolartigem Geruch, welches bei 215°—218° unzersetzt überging. Das Phenol wurde auch in der Kälte nur dickflüssig, war also unbedingt kein reines Paraxylenol. Dasselbe wurde in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und mit Braunstein destillirt. Es ging in sehr reichlichen Mengen ein im Kühler erstarrendes Chinon über, welches schon nach einmaligem Krystallisiren aus heissem Alkohol sich vollkommen rein zeigte und ganz identisch mit dem oben beschriebenen Xylochinon war.

Auch der letzte Tropfen der alkoholischen Lösung liefert dieselbe Substanz, so dass an der Einheitlichkeit des entstandenen Chinons nicht zu zweifeln ist. Steht also nach den früheren Untersuchungen fest, dass das Xylochinon im Phloron sich vom Paraxylol ableitet, so muss auch dieser

Körper als aus Paraxylenol entstanden betrachtet werden. Es wird demnach wahrscheinlich, dass die Hydroxylverbindungen des Meta- und Orthoxylols, von welchen wenigstens die erstere unbedingt in meinem Xylenol vorhanden war, bei der Oxydation überhaupt kein Chinon liefern. — Uebrigens beabsichtige ich, nach dem Verfahren von O. Jacobsen[1]) reines Paraxylenol darzustellen und auf sein Verhalten bei der Oxydation im Vergleich mit den ebenfalls darzustellenden Metaxylenolen zu untersuchen. Da Nietzky[2]) ein Xylochinon aus Paraxylendiamin beschreibt, welches nach seiner Angabe auch aus rohem Xylidin nach dem von ihm früher angegebenen Verfahren[3]) erhalten werden soll, so habe ich ebenfalls aus rohem Xylidin Xylochinon darzustellen versucht. — Das Nietzky'sche Verfahren, Oxydation der schwefelsauren Base mit chromsaurem Kali in der Kälte, Reduction durch schweflige Säure und Extraction mit Aether lieferte eine sehr geringe Menge eines Hydrochinons, welches bei der Oxydation in ein Chinon vom Schmelzpunkt 123° übergeht. — Bei weitem grössere Mengen des letzteren Körpers werden erhalten, wenn man die verdünnte Lösung von schwefelsaurem Xylidin direct der Destillation mit Braunstein unterwirft. Das Xylidin war aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen und dunkelroth gefärbt; bei der Destillation ging es ziemlich constant bei 213° farblos über. — Es wurden je 30 Grm. in 240 Grm. englischer Schwefelsäure und 600 Grm. Wasser gelöst. Von kleinen Mengen harziger Substanzen abfiltrirt, und je der dritte Theil dieser Lösung mit 40—50 Grm. Braunstein destillirt. Unter starkem Aufschäumen ging eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, während ein gelbes öliges Liquidum schon im Kühler erstarrend sich absetzte. — Die Ausbeute aus letzterer Substanz betrug 100 Grm. auf zwei Kilo Xylidin, also etwa 5 %. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich das Xylochinon durch Schmelzpunkt und sonstige physikalische

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1009; **11**, 17.
[2]) Das. **13**, 470.
[3]) Das. **10**, 832, 1934 und **11**, 1102.

Eigenschaften als vollkommen identisch mit den aus Phloron und Xylenol erhaltenen Körpern.

Nietzky giebt allerdings den Schmelzpunkt bei 125° und denjenigen der Hydroverbindung bei 212° an, während ich übereinstimmend mit den früher beobachteten Zahlen für das Xylochinon 123,5° und für das Hydroxylochinon 208° fand. Die sonst noch von Nietzky angegebenen Eigenschaften stimmen aber so vollständig mit den von mir beobachteten überein, dass wir wohl unzweifelhaft dieselbe Substanz unter den Händen gehabt haben, und die geringen Schmelzpunktsdifferenzen der Verschiedenheit der Thermometer zur Last zu legen sind. Bei der erwiesenen Identität des aus Xylidin erhaltenen Chinons mit dem aus Phloron und Xylenol ist also auch das erstere als Paraxylochinon zu betrachten.

Ich werde in einer späteren Abhandlung zu zeigen versuchen, dass von Disubstitutionsprodukten des Benzols überhaupt diejenigen besonders zur Chinonbildung neigen, welche die beiden zuerst eintretenden substituirenden Gruppen in der Parastellung enthalten. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass die dritte substituirend eintretende Gruppe stets die Parastellung frei findet; ist erstere also überhaupt im Stande, gegen ein einfaches Sauerstoffatom ausgetauscht zu werden, wie OH oder NH_2, so tritt Chinonbildung ein. Ich erinnere hier nur an meine früheren Untersuchungen über das Cymol[1]), welche gezeigt haben, dass Thymol und das ihm isomere Cymophenol bei der Oxydation mit gleicher Leichtigkeit ein identisches Chinon liefern. Ich bin eben damit beschäftigt, aus Paradibrombenzol ein Phenol darzustellen und dasselbe der Oxydation zu unterwerfen, in der bestimmten Erwartung, das letztere bei der Oxydation in Dibromchinon übergehen zu sehen. Ich will hier noch erwähnen, dass einige vorläufige Versuche aus der Hydroxylverbindung des Pseudocumols und aus dem Pseudocumidin ein Chinon darzustellen, Resultate ergeben haben, welche dafür zu sprechen scheinen, dass der Eintritt der vierten

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 410.

substituirenden Gruppe in das trimethylirte Benzol an einer Stelle erfolgt, welche zum dritten Methylatom para ist. — In beiden Fällen erhielt ich nämlich Xylochinon, und zwar als Paraverbindung, also identisch mit dem als solches früher beschriebenen Derivat. Es wird offenbar ein Methyl, und zwar das der vierten substituirenden Gruppe entgegengesetzte bei der Oxydation eliminirt, ähnlich wie dies S. 426 bei der Entstehung des Toluchinons als wahrscheinlich hingestellt wurde.

Derivate des Paraxylochinons.

Paraxylochinon, in Wasser suspendirt, wird durch schweflige Säure nur langsam und schwer in die Hydroverbindung verwandelt; man sättigt zweckmässig in der Kälte vollständig mit schwefliger Säure und lässt dann bei mässiger Wärme stehen, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Die ausgeschiedenen weissen, leichten Blättchen der Hydroverbindung lassen sich aus kochendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisiren. In Benzol sind sie fast absolut unlöslich. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie in Essigsäure lösen sie sich schwer, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht. In prachtvoll irisirenden Blättern gewinnt man die Verbindung durch Sublimation von einem Platinlöffel oder Platinblech aus, welches mit der directen Flamme rasch erhitzt wird. Bei langsamem Erhitzen tritt stets Dunkelfärbung ein, bevor die Schmelzung erfolgt. Diese Eigenschaft macht sich auch bei der Schmelzpunktbestimmung als Uebelstand geltend; im Capillarrohre (im Oel- oder Paraffinbade) färbt sich die Substanz vor vollkommener Schmelzung stets sehr dunkel, vollkommen flüssig wurde sie bei 208° (Nietzky giebt 212° an).

Concentrirte Salzsäure wirkt auf Paraxylochinon, indem sich die Substanz beim Erwärmen zunächst unter Braunfärbung löst, dann meist sofort zu einer mehr oder weniger gefärbten Krystallmasse erstarrt. Ich hielt diesen Körper, der Tradition gemäss, für Monochlorhydroxylochinon und versuchte zunächst, denselben durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten. Da der Körper in Wasser sehr schwer, in Al-

kohol dagegen leicht löslich ist, so wurde er nach dem Absaugen der Salzsäure und Auswaschen mit kaltem Wasser in Alkohol gelöst, und die hellbraun gefärbte alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich anscheinend nadelförmige Krystalle aus, welche ziemlich constant den Schmelzpunkt 148°—150° zeigten; dieselben waren im trocknen Zustande fast rein weiss und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

0,328 Grm. Substanz gaben 0,6465 Grm. CO_2 und 0,1315 Grm. H_2O = C 53,75 %, H 4,45 %.

0,477 Grm. Substanz gaben 0,489 Grm. AgCl = 25,4 % Cl.

Die Berechnung für Monochlorhydroxylochinon verlangt:

C = 55,6 %, H = 5,2 %, Cl = 20,5 %.

Die Oxydation der Substanz zu Chinon lieferte ein überraschendes Resultat; ob dieselbe durch Eisenchlorid, Chromsäure oder rauchende Salpetersäure ausgeführt wurde, scheint für den Verlauf gleichgültig zu sein. Es bildeten sich regelmässig neben haarfeinen Nadeln, die bei 48° schmolzen und durch die nachfolgende Analyse als Monochlorxylochinon charakterisirt sind, stets, sich schon aus heissem Alkohol ausscheidend, leichte, hellgelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 175° lag. Da eine Isomerie von Monochlorverbindungen eines Paraxylochinons unwahrscheinlich war, so wurden die Chlorbestimmungen der so eclatant verschiedenen Krystalle ausgeführt. Die feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 48° ergaben folgendes Resultat:

0,230 Grm. Substanz lieferten 0,202 Grm. AgCl, entsprechend 21,7 % Cl.

Die Blättchen vom Schmelzpunkt 175°:

0,271 Grm. Substanz gaben 0,373 Grm. AgCl, entspr. 34,15 % Cl.

Berechnet für Monochlorxylochinon: 20,9 % Cl.

„ „ Dichlorxylochinon: 34,6 % Cl.

Es war offenbar ein Gemenge von Monochlor- und Dichlorxylochinon entstanden!

Es war von vornherein, trotz des constanten Schmelzpunktes der Hydroverbindung, unwahrscheinlich, dass durch Oxydation (namentlich da dieselbe auf die verschiedenste

Weise ausgeführt war) aus dem Monochlorhydrochinon ein Gemenge von einfach und zweifach gechlorten Chinon entstanden sei; es musste also der Nachweis versucht werden, dass die scheinbar einheitliche Hydrochlorverbindung ein „Gemenge“ sei.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des bei 148°—150° schmelzenden Produktes nur so viel Wasser, dass zunächst noch keine Trübung eintritt, ein Tropfen Wasser mehr eine solche aber hervorbringt, so beginnt schon nach kurzer Zeit eine Ausscheidung fast farbloser Blättchen, filtrirt man dieselben nach etwa 5 Minuten ab, so ergeben sie den Schmelzpunkt 173°—175°. Oxydirt man diese Portion mit rauchender Salpetersäure und krystallisirt das erhaltene Produkt aus kochendem Alkohol um, so erhält man ausschliesslich die feinen hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 175° (nach der früheren Chlorbestimmung Dichlorxylochinon). — Aus dem Filtrat der alkoholisch wässrigen Lösung scheiden sich schon nach kurzer Zeit grosse Mengen einer Hydroverbindung ab, welche nach dem Trocknen wieder den Schmelzpunkt 148°—150° zeigt, und bei der Oxydation von Neuem ein Gemenge von Blättchen (175° Schmelzpunkt) und Nadeln (Schmelzpunkt 48°) geben. — Die letzten Mutterlaugen, und ebenso die abgesaugte, stark salzsaure Lösung geben beim Verdunsten bräunliche Nadeln, welche bei 147° schmolzen und bei der Oxydation ausschliesslich nadelförmige Krystalle von 48° Schmelzpunkt ergaben.

Es ist also schon bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Xylochinon ein Gemenge von Monochlorhydroxylochinon und Dichlorhydroxylochinon entstanden. Die bisher allgemein angenommene Ansicht über die Einwirkung von Salzsäure auf ein Chinon kann also nicht die richtige sein. Nach derselben wirkt Salzsäure auf $C_6H_4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ so, dass zunächst durch Aufnahme von 1 Mol. HCl $C_6H_4\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix}$ entsteht, aus welchem dann durch Umlagerung $C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, also Monochlorhydrochinon, gebildet wird. Nach den oben beschriebenen That-

sachen muss die Einwirkung der Salzsäure entschieden eine andere sein. Man kann sich dieselbe so denken, dass zunächst unter Spaltung von 2 Mol. HCl Hydrochinon, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ entsteht, und dass das disponibel gewordene Molekül Chlor ein unzersetzt gebliebenes Chinonmolekül substituirend in Monochlorchinon, $C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, verwandelt. — Denken wir uns zunächst eine Anzahl Moleküle des ursprünglichen Chinons in dieser Weise verändert, während andere Chinonmoleküle intact bleiben, so wird durch weitere Einwirkung von Salzsäure aus zwei Molekülen Monochlorchinon ein Molekül Monochlorhydrochinon und ein Molekül Dichlorchinon entstehen können:

$$2\,C_6H_3Cl\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 2\,HCl = C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_2Cl_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + HCl.$$

Die Gesammtreaction für die Bildung von Hydrochinon, Monochlorhydrochinon und Dichlorhydrochinon würde also etwa im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$3\,C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 3\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_2Cl_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Beim Xylochinon muss der Process nach Einführung zweier Chloratome sein Ende erreichen, da keine weiteren substituirbaren Wasserstoffatome vorhanden sind. Das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Xylochinon wird also aus Monochlorhydroxylochinon, Dichlorhydroxylochinon und Hydroxylochinon bestehen. Mit der Nachweisung des letzteren bin ich eben noch beschäftigt.

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn A. Ehrenberg begonnen, auch die Einwirkung der Salzsäure auf gewöhnliches Chinon (Benzochinon) genauer zu untersuchen, und wir haben bis jetzt schon constatirt, dass die Salzsäure sich keineswegs einfach anlagert, sondern dass ebenfalls Gemenge verschiedenfach gechlorter Hydrochinone entstehen. Der Process scheint hier mit der Entstehung eines zweifach gechlorten Produktes noch nicht zu Ende zu sein; wahrschein-

lich haben wir schon Trichlorhydrochinon als eins der entstehenden Produkte unter den Händen.

Zur Beschreibung des Mono- und Dichlorxylochinons wäre etwa nachzutragen, dass die bei 175° schmelzende Dichlorverbindung auch durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht mehr verändert wird. Das bei 48° schmelzende Monochlorchinon löst sich dagegen in kochender Salzsäure auf und es krystallisiren beim Erkalten dunkel violett gefärbte Blättchen der Dichlorhydroverbindung aus, welche in kochendem Wasser, kochender Salzsäure etc. fast vollkommen unlöslich sind; aus heissem Alkohol krystallisirt, verlieren sie die eigenthümlich violette Färbung nicht. Weder durch Kochen der Lösung mit Thierkohle, noch selbst durch Sublimation lassen sich dieselben farblos erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 180° und scheint der der reinen Dichlorhydroverbindung zu sein; das aus dem Gemenge der Hydroverbindungen zuerst ausgeschiedene Dichlorhydrochinon war zwar farblos, aber offenbar nicht vollkommen rein, wie der bei 173°—174° liegende Schmelzpunkt zeigt.

Von weiteren Derivaten des Xylochinons habe ich zunächst nur noch das Produkt der Einwirkung von freiem Brom auf Xylochinon untersucht. Unter Wasser befindliches Xylochinon wurde mit Brom versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich freies Brom enthielt. Die in der Wärme ölige Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, welcher aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich massenhaft goldglänzende, sehr feine Blättchen ab, welche durch die Analyse sich als Dibromxylochinon herausstellten.

0,9565 Grm. Subst. gaben 0,1771 Grm. H_2O und 1,126 Grm. CO_2.

Die Brombestimmung mit Kalk ausgeführt ergab folgende Zahlen:

0,425 Grm. Substanz lieferten 0,543 Grm. AgBr, entsprechend:

32,09 % C, 2,05 % H, 54,14 % Br.

Die Substanz ist also Dibromxylochinon, welches 32,65 % C, 20,04 % H, 54,42 % Br enthält.

In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, aus welchem sie sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab-

scheidet. In Aether und Benzol ist sie ziemlich leicht löslich. Der Körper hat grosse Aehnlichkeit mit dem Dichlorxylochinon und schmilzt scharf bei 184°. Suspendirt man denselben in Wasser, leitet schweflige Säure bis zur Sättigung ein und erwärmt, so wird der Körper nur theilweise reducirt; selbst durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens lässt sich die entsprechende Hydroverbindung nicht rein erhalten, es resultiren stets sehr dunkel gefärbte Blättchen, die ausserordentlich hoch schmelzen und ein dunkel gefärbtes Sublimat liefern. Beim Auflösen des Dibromxylochinons in warmem schwefligsauren Kali scheidet sich beim Abkühlen ein weisses Salz ab, mit dessen näherer Untersuchung ich noch beschäftigt bin. In kaustischem Kali, namentlich in alkoholischem, löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe; beim Erkalten wird nichts abgeschieden. Ich verfügte bei Anstellung der letzten Versuche nur über geringere Mengen von Xylochinon aus Phloron, und werde, nachdem sich die Identität dieses Körpers mit dem aus Xylidin leichter zu erhaltenden Chinon herausgestellt hat, die entsprechenden Versuche wieder aufnehmen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1881.

Ueberführung des Paramidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid;

vorläufige Mittheilung

von

R. Schmitt und **M. Andresen.**

Bei der Darstellung des Chinonchlorimids durch die Einwirkung von Chlorkalksolution auf eine Lösung von salzsaurem Paramidophenol muss, wenn der Process in glatter Weise verlaufen soll, ein geringer Ueberschuss von Salzsäure

vorhanden sein, so dass die Flüssigkeit bis zum Ende der Reaction sauer bleibt; gleichzeitig ist eine Erwärmung zu vermeiden. Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen ist es ganz gleichgültig, ob man die Chlorkalklösung langsam oder rasch einfliessen lässt. (Vergl. H. Hirsch, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1403.)

Anders spielt sich die Reaction ab, sobald man das salzsaure Paramidophenol in heisser concentrirter Salzsäure auflöst und die siedende Lösung so lange mit Chlorkalksolution zersetzt, bis dieselbe eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Es scheidet sich, wenn dieser Punkt eingetreten ist, ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon in gelben blättrigen Krystallen ab. Um das Trichlorchinon in dem Gemenge in Tetrachlorchinon überzuführen und so letzteres als Endprodukt rein zu gewinnen, haben wir die Krystallmasse mit stark rauchender Salzsäure digerirt in der Voraussetzung, dass das Trichlorchinon sich hierbei in Tetrachlorhydrochinon in gleicher Weise umsetzen werde, wie nach Wöhler die Ueberführung des Chinons in Monochlorchinon vermittelst Salzsäure gelingt. Dieser Process musste einen regelmässigen Verlauf nehmen, da die Bildung von Zwischenprodukten ausgeschlossen war. Die Behandlung mit Salzsäure haben wir so lange fortgesetzt, bis die gelbe Krystallmasse eine gleichmässig gelbweisse Farbe angenommen hatte und sich nicht weiter sichtbar veränderte. Eine Trennung des Tetrachlorchinons von dem Tetrachlorhydrochinon führten wir nicht aus, wir digerirten vielmehr das abfiltrirte Gemenge dieser Verbindungen mit concentrirter Salpetersäure und es gelang uns hierdurch die ganze Masse in reines Tetrachlorchinon umzusetzen.

Die Chlorbestimmung lieferte 57,4 % Cl, während reines Tetrachlorchinon 57,7 % enthält.

Wir haben weiter eine Chlorkalksolution auf salzsaures P-Amidophenol, welches in rauchender Salzsäure suspendirt und mit Eiswasser abgekühlt war, einwirken lassen. Hierbei bildet sich, sobald so viel Chlorkalk, als zwei Mol. Chlor entsprechen, zugesetzt ist, eine klare hellgelbe Lösung, aus wel-

cher sich durch Aether, nachdem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt war, reines Trichlorchinon extrahiren lässt.

Die Chlorbestimmung ergab 50,3 % Cl; das Trichlorchinon enthält 50,1 %.

Lässt man die gelbe Lösung, ohne sie mit Wasser zu verdünnen, einige Minuten stehen, so scheidet sich ein Haufwerk von schönen, weissen Krystallen ab, bestehend aus einem Gemenge von salzsaurem Di- und Trichloramidophenol, auf deren Trennung wir keine Zeit verwandt haben. Die Reaction tritt aber in eine weitere Phase, sobald man mit dem Zusatz der Chlorkalksolution fortfährt, nachdem die gechlorten Amidophenole bereits sich ausgeschieden haben. Es tritt dann plötzlich ein Punkt ein, wo die meisten Nädelchen tief gelb werden und eine andere Krystallform annehmen. Die ganze Masse besteht dann aus reinem Trichlorchinon.

Dasselbe wurde analysirt, es lieferte 34,2 % C und 1,2 % H, das reine Trichlorchinon verlangt 34,1 % C und 0,5 % H.

Weiter haben wir das so dargestellte Trichlorchinon, um auch obige Salzsäurereaction bei dem reinen Trichlorchinon nochmals zu prüfen, durch Salzsäure glattauf in Tetrachlorhydrochinon übergeführt.

Die Analyse des letzteren ergab 29,2 % C und 0,9 % H, während sich aus der Formel 29,1 % C und 0,8 % H berechnen.

Zersetzt man die Mutterlauge von Trichlorchinon mit Wasser, so scheidet sich mehr Trichlorchinon, welches aber mit niedriger gechlorten Chinonen verunreinigt ist, aus.

Da wir bei diesen Reactionen erkannten, dass der Process sich wesentlich verändert, wenn man verdünnte Chlorkalklösung anwendet, d. h. dass die Verdünnung der Salzsäure eine Rolle spielt, so liessen wir, um diese Complication auszuschliessen, gasförmiges Chlor auf in stärkster, rauchender Salzsäure suspendirtes P-Amidophenol bis zur Sättigung einwirken. Die Bildung von Trichlorchinon wird bei dieser Reaction vollständig vermieden, wenn man durch fortwährendes Umschütteln dafür sorgt, dass keine Partie der Amidoverbindung an den Wänden haftet, und so mit Chlor in Berührung kommt, ohne von concentrirter Salzsäure benetzt ge-

wesen zu sein. Das ganze P-Amidophenol wird quantitativ auf diese Weise in salzsaures Trichloramidophenol, $C_6Cl_3H\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$, umgesetzt.

Die Analyse der freien Base ergab 33,7% C und 1,9% H, während sich berechnen 33,9% C und 1,9% H.

Aus dem salzsauren Trichloramidophenol haben wir, indem wir die wässrige Lösung mit Chlorkalksolution behandelten, das schön krystallisirende und ausserordentlich beständige Trichlorchinonchlorimid, $C_6HCl_3\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}>$, dargestellt.

Diese Zusammensetzung wurde durch eine vollständige Analyse festgestellt, denn wir fanden 29,6% C, 0,7% H, 5,8% N und 57,7% Cl, die Berechnung verlangt 29,4% C, 0,4% H, 5,7% N und 57,9% Cl.

Dieses so beständige Trichlorchinonchlorimid ist ein ausserordentlich reactionsfähiger Körper, so dass, von ihm ausgehend, die Umsetzungsprodukte der Chinonchlorimide in leichter Weise zu studiren sind, was bei dem einfachen Chinonchlorimid deshalb so schwierig ist, weil bei diesem so leicht selbst durch freiwillige Zersetzung huminöse, wenig zugängliche Verbindungen entstehen. Wir behalten uns das Studium dieser Verbindung vor, können aber schon jetzt mittheilen, dass durch die Einwirkung der aromatischen Amine, sobald diese in alkoholischer Lösung mit dem Trichlorchinonchlorimid in Verbindung treten, prachtvoll schön krystallisirende Körper entstehen. Näher studirt wurde in dieser Richtung bis jetzt die Einwirkung von Dimethylanilin. Mischt man die alkoholische Lösung der beiden, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Haufwerk von zolllangen Nadeln, mit schönstem grünen Metallglanz, ab.

Nach dem Resultate der Analyse, welche 50,6% C, 3,7% H, 8,8% N und 31,9% Cl ergab, und nach ihrem sonstigen Verhalten kommt der neuen Verbindung die Formel $C_6HCl_3\begin{matrix}N-C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\O\end{matrix}>$ zu, denn diese verlangt 50,9% C, 3,3% H, 8,5% N und 32,2% Cl.

Der Körper löst sich nicht im Wasser, leicht in heissem

Alkohol, und diese Lösung färbt die thierische Faser, besonders Seide tiefgrün. Gegen Alkalien ist er beständig; mit Säuren erleidet er eine interessante Umsetzung, über die wir bald weiter berichten werden.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, am 1. April 1881.

Die Verbindungen der Mekonsäuregruppe;

von

H. Ost.

(Fortsetzung.)[1])

Die Mekonsäure $C_7H_4O_7 = C_5HO_2\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$ ist eine zweibasische Oxysäure. Leitet man in eine alkoholische Lösung derselben anhaltend Salzsäuregas, so entsteht nach Versuchen des Herrn stud. Mennel reiner Diäthyläther, $C_5HO_2\begin{cases}OH\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, dessen Silbersalz $C_5HO_2\begin{cases}OAg\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, mit überschüssigem Jodäthyl gekocht, den Triäthyläther, $C_5HO_2\begin{cases}OC_2H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, liefert. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 61° Schmelzpunkt und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Herr stud. Reibstein hat einige Abkömmlinge der Komensäure, $C_6H_4O_5 = C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ untersucht. Die Säure selbst zu nitriren, gelang nicht; aus ihrem Aether dagegen erhält man durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat oder von salpetriger Säure bei Ausschluss von Wasser Nitrokomensäureäther, $C_5H(NO_2)O_2\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$, wel-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 177. — Die Mekonsäure verdanke ich, wie bisher, den Herren T. u. H. Smith u. Co. in Edinburgh.

cher in gelben Nadeln krystallisirt, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt und gut krystallisirende Salze bildet. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt er unter Abspaltung von Aethyl Amidokomensäure, $C_5H(NH_2)O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. Dieselbe krystallisirt in feinen farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, giebt mit Eisenchlorid eine schöne indigblaue Färbung und bildet mit Säuren unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze. Durch anhaltendes Kochen von Bromkomensäure mit Barytwasser hat Hr. Reibstein eine Oxykomensäure, $C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$ dargestellt, welche in sehr schönen, feinen, langen Nadeln mit 3 Mol. Wasser oder in kleinen Prismen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und in Wasser ziemlich leicht, schwer in Aether löslich ist. Sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Ihr sauer reagirendes Ammonsalz, $C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COONH_4\end{cases}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich urd eignet sich vortrefflich zur Reinigung der Säure; ihr Aether, $C_3HO_2\begin{cases}(OH)_3\\COOC_2H_5\end{cases}$, mittelst Salzsäure dargestellt, krystallisirt schön; ihre basischen Salze sind gelb gefärbt; das Silbersalz schwärzt und zersetzt sich schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Komensäureäther entsteht Komenamid, $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}$, welches verschieden ist von der isomeren, als Komenaminsäure bezeichneten Verbindung. Letztere bildet sich, wie bekannt, leicht beim Kochen von Komensäure mit Ammoniak; sie ist ohne Zweifel eine einbasische Oxysäure wie die Komensäure. Mit ihrer Untersuchung sind wir beschäftigt. — Hr. Reibstein wird binnen Kurzem über seine Versuche ausführlich berichten.

Die Oxykomensäure bildet sich leicht und glatt aus der Bromkomensäure beim Kochen mit verdünnter Salz- oder

Bromwasserstoffsäure, wodurch ihre Darstellung sehr einfach wird. Man suspendirt sehr fein gepulverte Komensäure in Wasser und trägt langsam unter guter Abkühlung 1 Mol. Brom ein, kocht die bromwasserstoffhaltige Lösung (aus welcher beim Stehen die Bromkomensäure auskrystallisiren würde) eine Stunde und verdampft zur Trockne. Die rückständige, dunkel gefärbte Oxykomensäure wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle oder durch Ueberführung in das Ammonsalz gereinigt. Bei sorgfältiger Arbeit entsteht hierbei keine Spur Oxalsäure.

Behandelt man Oxykomensäure mit Brom (2 Mol.) und Wasser, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_3BrO_5 + H_2O$, vermuthlich $C_4H_2BrO_3.COOH$, nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_6 + 2Br_2 + H_2O = C_5H_3BrO_5 + CO_2 + 3HBr.$$

Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere Verbindung $C_4H_3BrO_3 + H_2O$ habe ich bei der Einwirkung von 2—3 Molekül Brom auf Pyromekonsäure erhalten. Die zunächst gebildete Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$ wird durch die Bromwasserstoffsäure leicht weiter verändert, wahrscheinlich unter Bildung von Oxypyromekonsäure $C_5H_4O_4$ (welche indess noch nicht isolirt worden ist); diese würde dann durch mehr Brom eine ähnliche Umwandlung erleiden wie Oxykomensäure:

$$C_5H_4O_4 + 2Br_2 + H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 3HBr.$$

Die Verbindung $C_5H_4BrO_5$ krystallisirt in kleinen rhomboïdischen Täfelchen und zersetzt sich schon bei 120°; die Säure $C_4H_3BrO_3$ bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und lösen sich auch in Aether; beide geben mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Mit der Untersuchung dieser Substanzen und ihrer Bildung bin ich beschäftigt.

Bei der Reduction der Nitropyromekonsäure entsteht neben Amidopyromekonsäure stets die isomere Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, in kleinerer Menge. Leicht gewinnt man letztere Verbindung aus der Oxypyromekazonsäure,

$C_5H_5NO_4$[1]), durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Die in sehr schönen rhombischen Tafeln krystallisirende, ziemlich beständige Pyromekazonsäure bildet eine Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_3(C_2H_3O)_2NO_3$, mit Bromwasser Monobrompyromekazonsäure, $C_5H_4BrNO_3$, deren salzsaures Salz aus conc. Salzsäure in langen Nadeln anschiesst und durch Wasser zerlegt wird.

Suspendirt man fein gepulverte Pyromekazonsäure in absolutem Aether und trägt unter guter Abkühlung 1 Thl. Salpetersäurehydrat ein, so werden glatt zwei Atome Wasserstoff herausgenommen. Der neue Körper, $C_5H_3NO_3$, welchen ich Pyromekazon nenne, löst sich nicht in Aether, leicht in Wasser, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist an sich geruchlos, färbt die Epidermis intensiv violett und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, entfernt an Jod erinnernden Geruch. Er krystallisirt aus absolutem Aethyl- oder Methylalkohol in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung: $C_5H_3NO_3 + C_2H_5.OH$, resp. $C_5H_3NO_3 + CH_3.OH$, welche bei 100° Alkohol abgeben, aber zugleich partiell zersetzt werden. Diese Doppelverbindungen verhalten sich chemisch wie die ursprüngliche Substanz. Löst man Pyromekazon in kaltem Wasser, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende, kleine Octaëder aus, deren Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind oder von ihnen zersetzt werden. — Durch wässrige schweflige Säure wird Pyromekazon leicht und glatt schon in der Kälte wieder zu Pyromekazonsäure reducirt.

Wird Pyromekazonsäure, statt in Aether, in Eisessig suspendirt und Salpetersäurehydrat hinzugetropft, so entsteht ebenfalls zunächst Pyromekazon; mit mehr Salpetersäure dagegen geht dieser Körper in Lösung, und nach kurzer Zeit krystallisiren derbe, gelbliche Prismen aus von der Zusammensetzung: $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$, Nitropyromekazon. (Mit Aether entsteht dieser Körper nicht.) Löst man diese Nitroverbindung in kaltem Wasser, worin sie leicht lös-

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 200.

lich ist, so tritt nach einiger Zeit, sofort beim gelinden Erwärmen auf 30°—40°, eine lebhafte Gasentwicklung ein, und gleichzeitig scheiden sich schwer lösliche, gelbe Blättchen aus. Das Gas ist reine Kohlensäure und die Blättchen bestehen aus reiner Nitropyromekazonsäure, $C_5H_4(NO_2)NO_3$. Es findet Wasserzersetzung statt; der Wasserstoff reducirt einen Theil des Nitropyromekazons zu Nitropyromekazonsäure, während der andere Theil durch den Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Es gaben $2^1/_2$ Grm. Substanz 0,32 Grm. Nitropyromekazonsäure und über 100 Ccm. durch Kalilauge vollständig absorbirbare Kohlensäure. Glatt und ohne Gasentwicklung verläuft der Reductionsprocess mittelst wässriger schwefliger Säure; $1^1/_4$ Grm. Substanz gaben hier ca. 1 Grm. Nitropyromekazonsäure. — Letztere Verbindung ist eine aus vielem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirende einbasische Säure; sie giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Aus der Amidopyromekonsäure entsteht kein dem Pyromekazon analoges Oxydationsprodukt.

Pyromekazon und Nitropyromekazon gleichen durchaus der von mir früher als Nitrosodipyromekonsäure[1]) beschriebenen Verbindung; sie nehmen in Berührung mit wässriger schwefliger Säure glatt zwei Atome Wasserstoff auf und werden zum Theil schon durch Wasser reducirt:

$C_5H_3(NO)O_3(+C_5H_4O_3)$	$C_5H_5NO_4$
Nitrosopyromekonsäure	Oxypyromekazonsäure
$C_5H_3NO_3$	$C_5H_5NO_3$
Pyromekazon	Pyromekazonsäure
$C_5H_2(NO_2)NO_3$	$C_5H_4(NO_2)NO_3$
Nitropyromekazon	Nitropyromekazonsäure

Die leichte Reducirbarkeit theilen diese Verbindungen mit den Chinonen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1881.

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 197.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

In seiner Festrede „über eine Akademie der deutschen Sprache“ sagt Du Bois-Reymond Folgendes:

„Es ist nicht von Jedem zu verlangen, dass er geist-„reich, fein, schwunghaft schreibe; ... dagegen ist von „Jedem zu verlangen, dass er in gutem Deutsch seine „Meinung bündig, kurz und klar mittheile. Um bei den deut-„schen Naturforschern stehen zu bleiben, wie viel unter ihnen „giebt es denn, welchen der Gedanke, dass man auf die „Darstellung Fleiss verwenden müsse, und dass eine wissen-„schaftliche Abhandlung ein Kunstwerk sein könne, wie „eine Novelle, nicht als wunderliche Grille erscheint?“... „Unbekümmert um die äussere Erscheinung treten sie im „Schlafrock vor die Oeffentlichkeit, und, was kaum minder „schlimm ist, die Oeffentlichkeit ist es zufrieden.“.... „Je hastiger gegenwärtig die wissenschaftliche Production, „um so grösser die stilistische Verwilderung. Lehrreich „ist zu beobachten, dass sie weniger bei den Forschern „um sich greift, deren Gegenstand strenges Denken er-„heischt, bei den Physikern, mehr bei denen, die am an-„deren Ende der Reihe stehen, den Medicinern,“

am meisten bei modernen Chemikern,

würde Du Bois-Reymond hinzugefügt haben, wenn ihm aus der heutigen chemischen Litteratur Productionen solcher bekannt geworden wären, welche sich „moderne“ Chemiker nennen.

Viele dieser letzteren, welche chemische Aufsätze für unsere Journale oder welche Lehrbücher schreiben, oder auch Festreden durch den Druck veröffentlichen, scheinen nicht zu wissen, dass sie den Lesern schuldig sind, ihre Gedanken logisch zu ordnen und dann in gutem Deutsch bündig, kurz

und klar niederzuschreiben, manche sind dazu, wie es scheint, nicht im Stande, unter diesen selbst solche, welche chemische Professuren bekleiden.

Diese Verwilderung nimmt von Jahr zu Jahr mehr überhand. Als Herausgeber einer chemischen Zeitschrift, welche nicht blos dazu bestimmt ist, chemische Abhandlungen zu veröffentlichen, sondern auch Kritik zu üben, halte ich es für meine Pflicht, solche Schäden aufzudecken, vor die Oeffentlichkeit zu stellen, und werde deshalb von Zeit zu Zeit kleine Blumenlesen solcher Stellen aus chemischen Publicationen geben, welche den Leser, sei es durch Mangel an logischem Denken, sei es durch Oberflächlichkeit und Mangel an Ueberlegung, sei es endlich durch grobe Verstösse gegen die stilistische Behandlung des Gegenstandes, beleidigen. — Der Eine oder Andere wird mir das vielleicht Dank wissen.'

Sehr treffend spricht Liebig sich über den Beruf des Redacteurs aus mit folgenden Worten (L. A. 10, 315):

„Es ist ein undankbar und widriges Geschäft, eine „wissenschaftliche Arbeit der Kritik zu unterwerfen. Diese „Arbeiten ... sind uneigennützige Opfer, die einem erha„benen und schönen Ziele, die der Wahrheit gebracht „werden. Der einzige und höchste Lohn dafür ist, sich „der Wahrheit am meisten genähert zu haben; er liegt „allein in der Anerkennung des redlichen Willens, des „reinsten Strebens."

„Nicht Jedermann fühlt sich zu der Prüfung berufen, „wie weit dieser Zweck bei irgend einer Arbeit dieser „Art erreicht worden ist: was bei dem Einen als Klein„lichkeitssinn, als Liebe zum Streit, als Neid und Ver„kleinerungssucht ausgelegt werden könnte, ist bei dem „Andern eine übernommene Pflicht, welcher nachzukom„men die Ehre der Wissenschaft und das Vertrauen er„heischt, was man in ihn gesetzt hat. Ich weiss nun „nicht, wem diese Pflicht mehr obliegt, als den Redactoren „von Zeitschriften, die als Schildwachen ausgestellt sind, „um das Gute so wie die Fehler zu signalisiren. Erfüllen „sie diesen Beruf als Organe der öffentlichen Meinung

„nicht, so kann man wohl fragen, aus welchem Grunde „sie sich an ihre Spitze stellen; der Abdruck und die „Correctur der zugesendeten Abhandlungen kann unmög- „lich ihre Bestimmung sein, denn dazu gehört weder „Muth, noch Selbstverleugnung, noch Kenntniss oder „ausgebreitete Erfahrungen."

Dieses Programm von Liebig habe ich mit Uebernahme der Redaction des Journals auch zu dem meinigen gemacht.

Ich gebe die folgende Blumenlese, ohne besondere Auswahl, so, wie mir der Rüge bedürftige Arbeiten oder einzelne Stellen derselben beim Lesen der Journalartikel, Lehrbücher oder sonstiger Werke gerade aufstossen.

1.

„Die Isomerisation eines der Aethylenreihe angehörigen „Kohlenwasserstoffs geht nicht ausschliesslich nach der „Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie „dies allgemein angenommen wird, sondern auch nach der „Richtung der grösseren Symmetrirung des unter den obwal- „waltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethy- „lens" (Eltekoff, Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft, Jahrgang 13, S. 2404).

2.

„Es ist vorzugsweise Kekulé's Verdienst, die Auf- „merksamkeit der Chemiker darauf gelenkt zu haben, dass „sie nie stehen bleiben dürfen bei der Betrachtung einer theil- „baren Masse innerhalb der Molekel, dass die Wirkung jeder „einzelnen untheilbaren Masse, jedes Atoms, zu erforschen „sei. Nicht ausreichend scheint mir bisher hervorgehoben zu „sein, dass die Wirkung der untheilbaren Masse von der „ganzen untheilbaren Masse ausgeht. In Folge der Nicht- „beachtung dieses Satzes schreibt man Bruchtheilen der „Atome" (Bruchtheil eines Untheilbaren? H. K.) „eine Wir- „kung zu, welche nur den Atomen selbst zuzuschreiben ist, „und lenkt den Blick ab von der Vertheilung der Atome im

„Raum; denn dem Theil des Atoms, welchem eine von der „Wirkung des ganzen Atoms zu unterscheidende selbstständige „Wirkung zugeschrieben wird, wird dadurch auch eine Lage „im Raum zugeschrieben, welche von der Lage des Atoms „im Raum zu unterscheiden ist. Daher die Unterscheidung „einzelner Punkte im oder am Atom, oder einzelner Punkte „in dem das Atom umgebenden Raum, welche unterschieden „werden von denjenigen Punkten im Raum, an welchen das „Atom selbst sich befindet, von welchem allein also eine Wir„kung ausgeht. — Meines Erachtens können solche Vor„stellungen einer anzubahnenden mechanischen Betrachtungs„weise der Wirkung der Atome in der Molekel nicht förder„lich sein". (Lossen, L. A. 204, 364.)

Die ganze, mehr als sechs Bogen füllende Abhandlung Lossen's „über die Vertheilung der Atome in der Molekel", welcher vorstehende Sätze entnommen sind, hat mit exacter chemischer Forschung nichts gemein; sie ist das Produkt naturphilosophischer Speculation. Ich würde als Redacteur ihr die Aufnahme in mein Journal verweigert haben.

3.

„Aether, Ester. Hängt ein Alkoholrest C_nH_mO an „nicht oxydirtem Kohlenstoff, so heisst das Produkt: Aether. „$CH_3.O.CH_3$ Dimethyläther; — $C_6H_5.OCH_3$ Methylphenyl„äther. Ist der Rest C_nH_mO aber an CO gebunden, so heisst „das Produkt: Ester. Letztere entstehen also durch Vertretung „von Wasserstoff im Carboxyl durch Alkyle: $CH_3.CO_2.CH_3$ „— Methyl-Essigester." (Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, 83.)

Definiren ist nicht Jedermanns Sache. Dazu gehört Einsicht, Umsicht und Vorsicht.

Aether ist, so lautet beinahe obige Definition, wenn ein Alkoholrest an nicht oxydirtem Kohlenstoff hängt (sic!). — Diese Bedingung erfüllt auch die Verbindung CH_3OCN, welche Beilstein dennoch wohl nicht zu den Aethern, sondern zu den Estern zählt. Auch die Verbindung $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ ent-

hält nicht-oxydirten Kohlenstoff mit zwei von Beilstein's Alkoholresten vereinigt, aber sie ist doch kein Aether (im obigen Sinne).

„Ist der Alkoholrest an CO gebunden, so heisst das Produkt Ester", sagt Beilstein. Die Verbindung: CH_3OCO erfüllt diese Bedingung, ist aber doch kein Ester, existirt überhaupt nicht. Die Verbindungen $C_2H_5ONO_2$, $(C_2H_5O)_2SO_2$, $(C_2H_5O)_3PO$ u. a. erfüllen jene Bedingungen nicht, sind aber doch Ester. — Zum Definiren gehört Einsicht, Umsicht und Vorsicht!

4.

„Die Grundidee dieser Ansicht — der Theorie der „mehratomigen Radikale — ist also, dass durch Eintritt „mehratomiger Radikale, mögen diese nun einfach (Elemente) „oder zusammengesetzt sein, eine grössere Anzahl vorher „getrennter Moleküle zu einem jetzt untheilbaren Molekül „vereinigt werden können." (Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 120.) — Dieses Muster chemischer Erklärung hat der Autor, wohl in der Meinung, in jenen unverständlichen Worten liege tiefer Sinn, mit gesperrter Schrift drucken lassen.

(Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Kenntniss des Weinöls;

von

Ernst C. Hartwig.

Bei der Darstellung des Aethyläthers durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol treten gegen Ende der Reaction als Nebenprodukte schweflige Säure, Aethylen und ein öliger, mehr oder minder gelb gefärbter Körper auf, welchen letzteren man mit dem Namen „Weinöl" belegt hat. Zu wiederholten Malen ist dieser Körper Gegenstand der Untersuchungen gewesen, deren Resultate unter den verschiedensten Namen, ätherschwefelsaures Aetherol, schwefelsaures Aetherin, schweres oder weinschwefelsaures Weinöl sich verzeichnet finden. Die erste Untersuchung rührt her aus dem Jahre 1826 von Hennel[1]), welcher das Weinöl als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff ansah, worin er dasselbe Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff annahm, wie im ölbildenden Gase. Beim Kochen mit Wasser oder einer Basis zersetzt sich nach ihm das Weinöl derart, dass die Hälfte des Kohlenwasserstoffs ausgetrieben wird und im zweiten Falle beim Kochen mit einer Basis ein Salz mit zwei Basen entsteht, deren eine der Kohlenwasserstoff ist; d. h. das Weinöl ist neutraler Schwefelsäure-Aethyläther, welcher mit Wasser oder Alkalien gekocht, in Aethylen und Aetherschwefelsäure, beziehungsweise deren Salz zerfällt.

Dumas und Boullay[2]) fanden die Zusammensetzung des Weinöls zu 89 % Kohlenstoff und 11 % Wasserstoff, entsprechend der Formel C_2H_3 [C = 6] und hielten dasselbe für einen Hauptbestandtheil der Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure), welche sie als eine Verbindung von einem Atom Unterschwefelsäure mit zwei Atomen Weinöl ansahen ($S_2O_5 + 2C_2H_3$); beim Kochen mit Wasser oder Basen zer-

[1]) Berz. Jahresber. 7, 276.

[2]) Das. 8, 286.

fällt dieselbe in Schwefelsäure, schweflige Säure und Weinöl. Dieser Ansicht pflichtete auch Duflos[1]) bei, welcher die Analysen der beiden eben genannten Forscher wiederholte.

Später wies Serullas[2]) nach, dass das Weinöl aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine eine Verbindung von Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff ist, der andere, süsses Weinöl von ihm genannt, nur die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff enthält; jener war von Hennel, dieser von Dumas untersucht worden. Er selbst stellte dieses Gemisch dar, einmal durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure (im Mengenverhältniss von 1 : 2,5), sodann durch trockne Destillation von weinschwefelsaurem Kalk. In beiden Fällen erhielt er ein farbloses Oel, schwerer als Wasser und zersetzbar durch dasselbe, besonders in der Wärme, wobei Weinschwefelsäure und ein gelbliches Oel, das Weinöl, als Spaltungsprodukte auftreten. Dieses gelbliche Oel von 0,921 spec. Gew. siedet bei 280°, erstarrt bei −35° und setzt bei 0° Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 100°, den Siedepunkt 268° besitzen. Beide Körper, das Oel sowohl als auch die Krystalle, haben dieselbe Zusammensetzung, wie das Aethylen.

Diese Annahme fand einige Jahre später Bestätigung durch Liebig[3]), welcher für das Weinöl die Formel: $2SO_3 + 8CH_2 + H_2O$ aufstellte, während Marchand[4]) wiederum zu etwas anderen Resultaten gelangte. Durch trockne Destillation von basisch-ätherschwefelsaurem Blei erhielt nämlich derselbe ein von ihm „schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol“ genanntes Produkt, welches, mit warmem Wasser behandelt, ein Oel, das „Aetherol“, abschied; Aetherin nannte er die Krystalle, welche sich nach einiger Zeit aus dem Oele absetzten. Das Gemisch dieser beiden Körper sowohl, als auch beide einzeln ergaben bei der Analyse die der Formel C_4H_8 entsprechende Zusammensetzung.

[1]) Kastner's Archiv 12, 129; 14, 296.
[2]) Berz. Jahresber. 9, 252.
[3]) Das. 11, 305.
[4]) Das. 19, 562.

Masson[1]) untersuchte ein durch Behandeln von Alkohol mit Chlorzink erhaltenes Weinöl und hielt dasselbe für ein Gemisch zweier Körper, deren einer, leicht flüchtig, bei 30° bis 40°, der andere, schwer flüchtig, bei 300° siedete. Ersteren hielt er nach der Formel C_4H_9, letzteren nach der Formel C_4H_7 zusammengesetzt. Aus dem hochsiedenden Antheil durch starkes Abkühlen Aetherin zu gewinnen, gelang Masson nicht.

Nachdem noch Regnault[2]) die Zahl der Ansichten über die Zusammensetzung des Weinöls dadurch vergrössert hatte, dass er dem Weinöl, welches er durch Destillation grösserer Mengen Aether über Kalkhydrat erhielt, eine von den früher erwähnten ganz verschiedene Zusammensetzung ($C_{16}H_{16}$, Siedep. 285°) beilegte, wurde endlich durch die Arbeit von Blondeau[3]) in gewissem Sinne eine Klärung herbeigeführt. Dieser Forscher unterscheidet nämlich auf Grund seiner Untersuchung zwei Arten von Weinöl, „schweres Weinöl" oder „Sulfätherinsäure", d. i. Aethyläther, worin ein Aequivalent Wasser durch Unterschwefelsäure vertreten ist, und „leichtes Weinöl" oder „Aethen", welches nach seinen Analysen aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Das bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalk entstehende Weinöl hält er für Butylätherschwefelsäure.

Einige Jahre später taucht der Name „Weinöl" in den Arbeiten von Berthelot[4]) über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kohlenwasserstoffe wieder auf. Bei der Darstellung des Aethylens aus Alkohol und Schwefelsäure erhielt Berthelot als Nebenprodukt ein Oel von 280° Siedepunkt, welches er Weinöl oder Aetherol nannte und nach der Formel $C_{16}H_{32}$ (C = 12) zusammengesetzt erachtete, also als Polyäthylen ansah. Durch sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, sowie gegen Jodwasserstoffsäure und

[1]) Berz. Jahresber. 19, 563.
[2]) Das. 20, 508.
[3]) Lieb. Jahresber. 1855, S. 608 und 1856, S. 572.
[4]) Das. 1867, S. 350 und 1869, S. 330.

Brom glaubte er den Beweis für die von ihm angenommene Constitution dieses Körpers geliefert zu haben. Eine Unterscheidung zwischen schwerem und leichtem Weinöl findet sich in seinen diesbezüglichen Arbeiten nicht, wohl aber hat in neuester Zeit Claesson[1]) in seiner Untersuchung „über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols" eine kurze Notiz über das Weinöl mitgetheilt, worin er zum Schluss bemerkt: „Es braucht kaum gesagt zu werden, dass das schwere Weinöl hauptsächlich aus Aethylsulfat besteht. Ich habe es durch trockne Destillation von ätherschwefelsaurem Kalk allein oder mit gebranntem Kalk dargestellt, wobei freilich nur sehr kleine Mengen eines Oels erhalten wurden, welches, durch Destillation im Vacuum gereinigt, sich als reines Aethylsulfat herausstellte. Das Aetherol oder Aetherin ist offenbar ein ganz zufälliger Gemengtheil davon. Erlenmeyer giebt auch an, dass das durch Erhitzen eines Aethergemisches erhaltene schwere Weinöl sich beim Zersetzen mit Wasser meistens klar löst und somit kein leichtes Weinöl enthält."

Claesson hat hierdurch die Constitution des schweren Weinöls ziemlich klar gelegt, während die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung des leichten Weinöls (Aetherol und Aetherin) späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Alle bis dahin angeführten Untersuchungen über das Weinöl beziehen sich auf ein Produkt, welches entweder durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen oder als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethyläthers aus Alkohol und Schwefelsäure im Kleinen erhalten wurde, während sich über das bei der technischen Bereitung des Aethers in ziemlicher Menge auftretende Weinöl noch keinerlei Angaben in der chemischen Literatur vorfinden. Es schien mir daher nicht uninteressant, den Versuch zu wagen, diese Lücke, wenn auch nur in geringem Maasse, auszufüllen.

Bei der technischen Darstellung des Aethers bleibt der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 260.

Kessel, worin die Ueberführung des Alkohols in Aether vorgenommen wird, vier Wochen ununterbrochen in Thätigkeit, während welcher Zeit gegen 800 Kilo Alkohol zur Verarbeitung gelangen. Wird dann zur Erneuerung der Schwefelsäure der Kessel geöffnet, so finden sich schwarze theerartige Massen[1]) auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche, nach einem vorläufigen Versuche zu urtheilen, sehr hohe Condensationsprodukte des Weinöls darstellen.

Der auf diese Weise bereitete Rohäther wird mit Kalkmilch von anhaftender Schwefelsäure befreit und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem Aether und Alkohol abdestillirt sind, wird von 90°—120° noch ein sehr mit Wasser verdünnter Alkohol aufgefangen und in Glasballons für die Entwässerung und weitere Verwendung aufbewahrt. In diesen Gefässen scheidet sich das Weinöl an der Oberfläche ab, da der geringe Alkoholgehalt der Flüssigkeit zur Lösung nicht mehr ausreicht. Die Mengen des auftretenden Oels sind sehr verschieden und schwanken bedeutend, wohl je nach der Reinheit des angewandten Alkohols, zwischen 2 und 4 Kgrm.

Dieses Weinöl wurde von mir zur Entfernung etwa anhaftender Schwefelsäure mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Es stellt dann eine klare, gelblich gefärbte, etwas süss riechende und neutral reagirende Flüssigkeit dar von 0,903 spec. Gew. bei 17,5°, welche durch Wasser und Alkalien, selbst bei anhaltendem Kochen, nicht verändert wird. Da nun nach den Angaben von Serullas das Weinöl ein spec. Gew. von 1,133 besitzt und durch Wasser beim Kochen zersetzt wird, so lag die Vermuthung nahe, es könne beim Ueberdestilliren des wässrigen Alkohols von 90°—120°, also oberhalb des Siedepunktes des Wassers, bereits eine Spaltung des schweren

[1]) Dieser schwarze Körper ist bereits von Marchand (Berz. Jahresber. **19**, 504) untersucht und von Erdmann analysirt worden. 75 % C und 5,7 % H, sowie 3,631 % S und 15,169 % O fand letzterer als die procentische Zusammensetzung, woraus er die Formel: $SO_3 + C_{50} H_{45} O_4$ (C = 6) berechnete. Berzelius hält den Schwefelsäuregehalt darin für unwahrscheinlich.

Weinöls[1]) in seine Componenten eingetreten sein. Um dies zu prüfen, liess ich in der Fabrik, aus welcher ich das Weinöl bezog, bei einer fractionirten Destillation des Rohäthers, nachdem die Temperatur auf 70°—80° gestiegen war, die Destillirblase öffnen und die rückständige Masse mit vielem Wasser verdünnen. Das sich abscheidende Oel wurde abgehoben, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Auch dieses Produkt war leichter als Wasser, zeigte neutrale Reaction und keinerlei Veränderung beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, ein Beweis, dass sich das schwere Weinöl Serullas' nicht gebildet hatte. Das der Destillirblase direct entnommene Weinöl zeigte nur eine dunklere Färbung und etwas höheres specifisches Gewicht, ein Umstand, welcher nicht weiter in's Gewicht fällt, da beide Eigenschaften beim Weinöl überhaupt schwankend sind. Steigt bei der Aetherificirung des Alkohols die Temperatur mehr, als zulässig ist, über 140°, so treten Zersetzungen ein, welche dem Weinöl eine dunklere Farbe und höheres specifisches Gewicht ertheilen.

Deutete auch schon das geringe specifische Gewicht und die grosse Beständigkeit beim Kochen mit Wasser oder Alkalien darauf hin, dass das zu untersuchende Weinöl sich wesentlich von dem früher untersuchten schweren Weinöl unterschied, so gewann doch diese Ansicht bedeutend an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, dass ich bei der qualitativen Prüfung beider Oele auf Schwefel die vollkommene Abwesenheit dieses Elementes constatiren konnte.

Eine weitere Frage war die, ob die betreffende Substanz die Eigenschaften des leichten oder süssen Weinöls der Eingangs genannten Forscher besitze. Zur Beantwortung dieser Frage kühlte ich das Oel auf 0° ab, und da hierbei keine Veränderung erfolgte, in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz auf — 16°. Selbst bei längerem Stehen in dieser Kältemischung zeigte sich keine Abscheidung von Aetherin oder gar völliges Erstarren des Oels,

[1]) Der Deutlichkeit wegen behalte ich die Benennung „schweres" und „leichtes Weinöl", wie sie Blondeau eingeführt hat, bei.

was von den oben erwähnten Forschern beobachtet worden war. Noch viel weniger fand ich die Annahme eines constanten Siedepunktes von 280° und einer constanten Zusammensetzung bestätigt, wie aus dem Verlaufe meiner Untersuchung zur Genüge ersichtlich werden wird.

Die Abwesenheit aller dieser Eigenschaften, welche sich über das Weinöl verzeichnet finden, machte es mir sehr wahrscheinlich, noch ehe ich irgend welche analytische Belege beigebracht hatte, dass ich ein ganz anderes Produkt unter Händen hatte.

Durch die wichtige Arbeit von Williamson ist die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole, der Process der Aetherbildung, klar dargelegt. Nothwendig ist hierbei das genaue Einhalten der Temperatur, welche sich möglichst wenig über 140° erheben darf. Wird diese Bedingung erfüllt, so bildet sich bei Anwendung von reinem Aethylalkohol nur Aethyläther; ist der Alkohol jedoch verunreinigt mit Homologen, wie Methyl-, Propyl- und Amylalkohol, so resultiren, wie dies Williamson gleichfalls gezeigt hat, neben dem Aethyläther noch andere, einfache und gemischte Aether. Steigt die Temperatur viel über 140°, also wohl bis 160° und darüber, so treten noch weitere Produkte auf, von welchen schweflige Säure, Aethylen und mehrere andere nachgewiesen sind.

Auf Grund dieser Beobachtung musste ich, wie bereits in meiner vorläufigen Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand erwähnt wurde, bei der Untersuchung des Weinöls auf Homologe des Aethyläthers und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mein Augenmerk richten.

Um die Siedetemperatur des Weinöls annähernd zu bestimmen, unterwarf ich eine grössere Quantität (gegen 2 Kgrm.) der Destillation, welche ich, da nur gegen das Ende hin tiefere Zersetzung eintrat, über freiem Feuer aus einer Retorte vornehmen konnte. Die Destillation begann bei 150° und wurde bir 320° fortgesetzt; eine nicht unbeträchtliche Menge blieb zurück.

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 176.

Von 10 zu 10 Graden wurden die einzelnen Fractionen aufgefangen und wiederholt für sich aus kleinen Destillationskölbchen mit langem Hals und seitlichem Abflussrohr der Destillation unterworfen. Einige Fractionen, bei welchen trotz mehrmaliger Destillation der Siedepunkt sich wenig veränderte, wurden analysirt, um über die empirische Zusammensetzung der zu untersuchenden Produkte einigen Aufschluss zu erhalten.

Fraction 160°—170°.

I. 0,2372 Grm. Substanz gaben 0,6643 Grm. CO_2 und 0,2698 Grm. H_2O.

II. 0,2150 Grm. Substanz lieferten 0,5970 Grm. CO_2 und 0,2475 Grm. H_2O;

d. h. in Procenten ausgedrückt:

I. C = 76,37 %; H = 12,63 %. II. C = 75,72 %; H = 12,79 %.

Berechnet man aus diesen beiden Analysen das Mittel, so ergiebt sich: C = 76,045 %; H = 12,705 % und O (aus der Differenz) = 11,250 %, woraus sich die Formel „$C_9H_{18}O$“ als die einfachste ableiten lässt. Der Körper ist also zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel „$C_nH_{2n}O$“, der empirischen Zusammensetzung der Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sowie des Aethylenoxyds und seiner Homologen.[1])

Fraction 180°—190°.

0,2842 Grm. Substanz lieferten 0,8275 Grm. CO_2 und 0,3440 Grm. H_2O, entsprechend 79,40 % C und 13,44 % H.

Diese Analyse lässt auf ein Gemisch eines Körpers von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$ (etwa $C_9H_{18}O$) mit einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe schliessen, da die procentische Zusammensetzung dieser letzteren Körper die folgende ist: C = 85,71 % und H = 14,29 %, während die Formel $C_9H_{18}O$ die Zahlen: C = 76,05 % und H = 12,67 % erheischt. Ein Gemisch beider Körper unter Vorwiegen des letzteren würde den durch die letzte Analyse erhaltenen

[1]) Der Kürze halbar werde ich in der Folge die Homologen des Aethylenoxyds „Glycolanhydride“ nennen.

Zahlen sehr nahe liegende liefern, während die folgende Analyse Werthe aufweist, welche auf überwiegenden Kohlenwasserstoffgehalt in einem derartigen Gemisch hindeuten.

Fraction 218°—219°.

0,2153 Grm. Substanz lieferten 0,6752 Grm. CO_2 und 0,2398 Grm. H_2O, entsprechend 85,52 % C und 12,37 % H.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$ erfordert für C = 77,64 % und H = 12,94 %.

Um zu sehen, ob ich in den beiden ersten Fractionen ein Glycolanhydrid oder einen Aldehyd, beziehungsweise ein Keton unter Händen hatte, behandelte ich die Fraction 160° bis 170° mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron, wodurch nach einiger Zeit bei oft wiederholtem Schütteln Spuren einer Doppelverbindung sich bildeten, welche nach mehreren Tagen die Oelschicht ganz erfüllten und zu einer dicken, butterähnlichen Masse umgestalteten. Die entstandene Doppelverbindung wurde mittelst eines Saugfilters von anhaftendem unverbundenen Oel getrennt, mit kaltem, absoluten Alkohol gewaschen und analysirt. Eine Natriumbestimmung gab viel höhere Werthe, als der Formel $C_9H_{18}O.SO_3HNa$ entsprechen (statt 9,35 % wurden 18,48 % Na gefunden). Die Substanz war also stark verunreinigt durch anorganische Natronsalze. Die Fähigkeit jedoch, mit saurem schwefligsauren Natron die charakteristische Doppelverbindung zu bilden, bewies die Anwesenheit eines Aldehyds oder Ketons. Auf die eben erwähnten Doppelverbindungen werde ich später nochmals zurückkommen müssen.

Nach der Siedetemperatur zu schliessen, musste das Weinöl eine ganze Reihe verschiedener Körper enthalten, welche sich durch häufig wiederholte fractionirte Destillation vielleicht isoliren liessen. Zu dem Zwecke verfuhr ich nach der Methode von Linnemann[1]), welche in neuester Zeit im hiesigen Laboratorium von E. O. Beckmann[2]) mit bestem Erfolge angewandt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 145.

[2]) Dies. Journ. [2] **17**, 440.

Gewicht der Fractionen

Operationen.	150—170°		170—190°	
Fraction 150—230° (540 Grm. aus einer Retorte destillirt.)	166		133	
	80—120°	120—130°	130—140°	140—1
Fraction 150—170° (166 Grm.)	3	50,5		43,5
Fraction 170—190° (133 Grm.)	—	—	—	8
Fraction 190—210° (115 Grm.)	—	—	—	—
Fraction 120—140° (50,5 Grm.)	2,5	21	12	4,5
Fraction 140—150° (56,0 Grm.)	—	—	27	13
Fraction 150—160° (78,5 Grm.)	—	—	—	24,5
Fraction 160—170° (60,5 + 4* Grm. = 64,5)	—	—	—	—
Fraction 170—180° (63 Grm.)	—	—	—	—
Fraction 120—130° (21 + 15* Grm. = 36)	2,5	18,5	11,5	—
Fraction 130—140° (50,5 + 2,5* = 53 Grm.)	—	7	34,5	6,5
Fraction 140—150° (44 + 1,5* = 45,5 Grm.)	—	—	13,5	18,5
Fraction 150—160° (67,5 Grm.)	—	—	—	7
Fraction 160—170° (54,5 + 3,5* = 58 Grm.)	—	—	—	—
Fraction 170—180° (32,5 Grm.)	—	—	—	—
Fraction 180—200° (99,5 Grm.)	—	—	—	—
Summa:	8	25,5	48	25,5

Anmerkung. Die in der Rubrik „Rückstände“ aufgeführten Meng
bei den nächsten Destillationen weiter verarbeitet; es sind dies die in der v

n Grammen.

190—210°	210—230°	230—250°	Rückst.	Sa.	Verlust.
115	66,5	31	20	531,5	8,5

—160°	160—170°	170—180°	180—190°	190—200°	über 200°	Rückst.	Sa.	Verl.
22,5	12,5	13,5	11	—		5,5	162	4
42	30,5	12,5	24,5		12		129,5	3,5
—	5	24,5	41	33		10	113,5	1,5
4	—	—	—	—	—	3	47,5	3,5
10	—	—	—	—	—	4	54	2
32,5	12,5	3,5	—	—	—	3	76	2,5
25,5	24,5	9	2	—		3	64	0,5
—	23	23,5	10	—	—	5	61,5	1,5
—	—	—	—	—	—	2	34,5	1,5
—	—	—	—	—	—	2,5	50,5	2,5
9,5	—	—	—	—	—	2	43,5	2
49,5	7	—	—	—	—	2,5	66	1,5
9,5	34	9	—	—	—	4	56,5	1,5
—	8,5	18,5	—	—	—	3	30	2,5
—	—	16,5	42,5	22,5	12	3	96,5	3
59	42,5	35	42,5	22,5	—	—	—	—

rden, falls keine zu dunkle Färbung (tiefere Zersetzung) eingetreten war,
ten Rubrik mit (*) bezeichneten.

Das Gewicht der einzelnen Fractionen wurde nach Linnemann's Vorschlag genau bestimmt, um dadurch die Hauptfraction zu finden und zu erfahren, welche derselben sich zu einer eingehenden Untersuchung am besten eignen würde.

In der vorstehenden Tabelle findet sich nur ein kleiner Theil der im Verlaufe der Untersuchung ausgeführten Destillationen mit genauer Angabe der Gewichte der einzelnen Fractionen verzeichnet.

Da das Material zu umfassend war, so habe ich, wie gleichfalls aus der Tabelle ersichtlich ist, nur einen geringen Theil von 150°—210° Siedepunkt der fractionirten Destillation unterworfen und zur eingehenderen Untersuchung nur die niedrigst siedenden Antheile gewählt.

Fraction 110°—120°.

Wegen der geringen Ausbeute, welche die einzelnen Fractionen lieferten, wurde zur genaueren Untersuchung derselben eine grössere Quantität (3 Kilo) des niedrig siedenden Antheils von 0,810 spec. Gew. in Arbeit genommen. Die einleitenden Versuche sind jedoch hier, wie bei allen anderen Fractionen, mit dem Material aus zwei Destillationen des ursprünglichen Weinöls ausgeführt worden. Dabei resultirte zwischen den Temperaturgraden 100°—120° eine Gesammtmenge von 41 Grm., welche weiter fractionirt wurde. Es gingen über: 1) bis 110° = 4,2 Grm., 2) von 110°—116° = 14 Grm., 3) von 116°—120° = 4,6 Grm. Verlust = 1 Grm. Die Hauptfraction von 110°—116° = 14 Grm. theilte sich bei der nächsten Destillation in folgende Destillate: 1) von 100° bis 111° = 3,1 Grm., 2) 111°—115° = 7,3 Grm., 3) 115°—120° = 2,1 Grm., Verlust = 1,5 Grm. Die grösste Menge siedete hiernach bei 111°—115°, welche bei nochmaliger Destillation den ziemlich constanten Siedepunkt 112°—113° zeigte.

Da bei dieser Temperatur ein gemischter Aether, der „Aethylamyläther", siedet, so wurden von der erhaltenen Fraction 112°—113° zwei Analysen ausgeführt, welche folgende Zahlen gaben:

I. 0,2309 Grm. Substanz lieferten 0,6113 Grm. CO_2 (Wasserstoffbestimmung missglückte).

II. 0,1566 Grm. Substanz gaben 0,4165 Grm. CO_2 und 0,1934 Grm. H_2O.

Der Körper $C_7H_{16}O$ enthält:

				Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_7	= 84	=	72,41 %	72,20 %	72,53 %
H_{16}	= 16	=	13,79 „	verunglückt	13,72 „
O	= 16	=	13,80 „	—	— „
	116		100,00		

Da die gefundenen Zahlen den berechneten sehr nahe kommen, obige Vermuthung also einige Wahrscheinlichkeit erhielt, so unterwarf ich eine etwas grössere Menge der Fraction von 111°—115°, welche bei einer bereits früher erwähnten Bearbeitung von Rohmaterial erhalten war, zu wiederholten Malen der Destillation und gelangte so zu einer Fraction von 111,5°—112,5°, welche bei weiterem Destilliren an Gewicht nur wenig einbüsste. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

I. 0,1965 Grm. Substanz gaben 0,5210 Grm. CO_2 und 0,2343 Grm. H_2O.

II. 0,1808 Grm. Substanz gaben 0,4829 Grm. CO_2 und 0,2192 Grm. H_2O.

Dies entspricht in Procenten:

	I.	II.
C =	72,31 %	72,84 %
H =	13,24 „	13,47 „

Die Substanz war trotz der vielfach wiederholten Destillationen noch verunreinigt, wahrscheinlich durch einen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O$. Trotz anhaltenden Schüttelns und längerer Berührung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron konnte keine Spur einer Doppelverbindung erhalten werden, wodurch die Anwesenheit eines Aldehyds ausgeschlossen wurde.

Da sich auf diese Weise keine Trennung erzielen liess und die Verunreinigung vielleicht durch ein Keton herbeigeführt war, so wurde das Gemisch der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt und dann nochmals fractionirt. Durch die Umwandlung der bis jetzt bekannten Ketone

in die zugehörigen secundären Alkohole wird erfahrungsgemäss je nach der Constitution der Radicale, welche sie enthalten, der Siedepunkt um 10°—27° erhöht, während die Aether durch diese Reaction nicht verändert werden. Rohn[1]) verdünnte die Ketone behufs der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff mit dem gleichen Volum ganz alkoholfreien Aethers und goss dieses Gemisch auf eine Schicht Wasser; unter Abkühlung mit Eiswasser wurde dann das Doppelte der nach der Gleichung:

$$C_7H_{14}O + Na_2 + H_2O = C_7H_{16}O + 2NaHO$$

erforderlichen Menge Natriums nach und nach eingetragen.

Nach dieser Methode genau verfahrend, unterwarf ich die Fraction 111°—115° der Reduction unter der Annahme, dass die beiden vermutheten Körper: Aethylamyläther und ein Heptylketon, zu gleichen Theilen darin enthalten seien. Die Wasserschicht, welche sich allmählich mit Natronhydrat stark sättigte, wurde einige Male erneuert. Nachdem alles Natrium eingetragen war, wurde die obere Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen, nach dem Verdunsten des beigemischten Aethyläthers mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der Antheil, welcher zwischen 111°—115° überging, wurde für sich mehrere Male fractionirt und zuletzt bei 112°, wo das Thermometer längere Zeit stehen blieb, eine ziemliche Menge aufgefangen; nach längerem Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium wurde diese Portion der Analyse unterworfen.

I. 0,1874 Grm. Substanz gaben 0,4973 Grm. CO_2 und 0,2349 Grm. H_2O.

II. 0,2067 Grm. Substanz lieferten 0,5504 Grm. CO_2 und 0,2563 Grm. H_2O.

Die Verbindung $C_7H_{16}O$ enthält:

				Gefunden.	
				I.	II.
C_7	= 84	= 72,41 %		72,37 %	72,62 %
H_{16}	= 16	= 13,79 „		13,92 „	13,77 „
O	= 16	= 13,80 „		—	—
	116	100,00			

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 309.

Diese Analysen sind als befriedigend anzusehen, zumal bei Körpern von so geringer Differenz im Siedepunkte, bei welchen man durch fractionirte Destillation, hier die einzige Trennungsmethode, eine unbedingte Reinheit nicht erwarten kann.

Der so gewonnene Aethylamyläther bildet eine leicht bewegliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche den Siedepunkt 112° und das spec. Gew. 0,7695 bei 17,5° besitzt. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

Es musste nun noch der Beweis geliefert werden, dass dieser Körper wirklich Aethylamyläther sei.

Von Williamson[1]) zuerst dargestellt, wurde er durch Guthrie[2]) näher untersucht. Bei der Einwirkung von nascirender Jodwasserstoffsäure zerfällt der Aether unter Bildung von Jodäthyl und Jodamyl.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O + PJ_3 + 2H_2O = C_2H_5J + C_5H_{11}J + PH_3O_3 + JH.$$

Die nach den Verhältnissen dieser Gleichung abgewogenen Mengen Jod und Aethylamyläther brachte ich in eine Retorte, welche mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war, und trug gelben Phosphor (in Alkohol abgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet) in kleinem Ueberschusse vorsichtig ein; es bildete sich Dreifach-Jodphosphor, welcher sich am Boden festsetzte. Während der ganzen Operation wurde ein langsamer Strom gut getrockneter Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Nachdem aller Phosphor eingetragen war, wurde die berechnete Menge Wasser sehr langsam zugetröpfelt. Die Reaction war zwar sehr energisch, verlief jedoch bei Ausschluss der atmosphärischen Luft ganz ruhig. Der Kohlensäureapparat wurde dann ausgeschaltet und die Masse auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Jodwasserstoffsäure mehr entwich, dann mit Wasser mehrmals tüchtig durchgeschüttelt und vom abgeschiedenen Phosphor mittelst Filtrirens durch Glaswolle be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 37 und 81, 73.
[2]) Das. 105, 37.

freit. Um die letzten Spuren von Phosphor zu entfernen, wurden kleine Mengen Jod hinzugefügt, bis die Flüssigkeit stark dadurch gefärbt war, dann die Masse mit verdünnter Sodalösung, später mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das gebildete Jodäthyl durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Jodamyl zu trennen, gelang nicht. Nach mehrmaligem fractionirten Destilliren erhielt ich ziemlich constant siedende Produkte. Die Portionen, welche zweimal nach einander bei 72°—73° und 143°—145° übergingen, wurden analysirt. Die Jodbestimmungen, nach Carius' Methode mit der Modification von Linnemann[1]) ausgeführt, gaben folgende Zahlen:

I. 0,6888 Grm. Jodäthyl gaben 1,0037 Grm. Jodsilber[2]), entsprechend 78,74 % J.

Die Verbindung C_2H_5J enthält 81,41 % J.

II. 0,5052 Grm. Jodamyl lieferten 0,5838 Grm. JAg, entsprechend 62,79 % J.

Der Körper $C_5H_{11}J$ enthält 64,14 % J.

Nach diesen Analysen zu urtheilen, war die Zerlegung des Aethers in seine beiden Componenten nicht vollständig. Deshalb wurde bei der nächsten Jodirung nach einer anderen Methode, nach den Angaben Flavitzky's[3]), verfahren, die gebildeten Jodide durch Destillation getrennt und diejenigen Mengen wiederum, welche bei den Temperaturgraden 72° bis 74° und 143°—145° übergingen, der Analyse unterworfen.

I. 0,3487 Grm. Jodäthyl lieferten 0,5049 Grm. JAg, entsprechend 78,25 % J.

II. 0,5998 Grm. Jodäthyl gaben 0,8690 Grm. JAg, entsprechend 78,29 % J.

III. 0,4486 Grm. Jodamyl lieferten 0,5173 Grm. JAg, entsprechend 62,22 % J.

Jodäthyl enthält 81,41 %, Jodamyl 64,14 % J.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 205.

[2]) Da das Jodsilber durch Splitter des Glaskügelchens, worin die zu untersuchende Substanz abgewogen wird, verunreinigt wurde, löste ich das sehr gut ausgewaschene Jodsilber auf dem Filter mit Cyankalium und wusch das Filter mit heissem Wasser gut aus. Aus dem Filtrat wurde dann mittelst verdünnter Salpetersäure das reine Jodsilber wieder ausgefällt und auf einem Filter gesammelt.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 103.

Das gehoffte bessere Resultat wurde nicht erreicht, vielmehr war die Verunreinigung noch etwas stärker; diesmal waren nebenbei geringe Spuren von Amylen entstanden, welche den Jodgehalt herabdrückten und durch ihren unangenehmen Geruch sich zu erkennen gaben.

Trotz der nur annähernd stimmenden Analysen unterliegt es keinem Zweifel, dass der untersuchte Aether durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure in Jodäthyl und Jodamyl zerlegt worden, also ein Aethylamyläther war, denn die Siedepunkte stimmen genau mit denen der vermutheten Körper überein. Flavitzky giebt den Siedepunkt des von ihm aus dem eben genannten Aether erhaltenen Jodamyls zu 144°—147° an, fügt aber keine Analysen bei, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass auch ihm die völlige Ueberführung des Aethers in die beiden Jodide nicht gelungen ist. Das erhaltene Jodamyl entspricht seinem Siedepunkte nach dem Jodid, welches durch Addition von Jodwasserstoffsäure zu α-Amylen (Normalpropyläthylen) erhalten worden ist und dessen Siedepunkt bei 144° liegt.

Fraction 150°—160°.

Dass die Zusammensetzung des Weinöls, wie vorauszusehen ist, wechselt, je nach der Reinheit des zur Darstellung des Aethers angewandten Alkohols, war an der Fraction 150°—160° unzweifelhaft zu erkennen. Die Produkte von zwei verschiedenen Destillationen gaben ganz abweichende Resultate, weshalb sie im Folgenden gesondert abgehandelt werden.

1. Destillation.

Die in der früher angeführten Tabelle erhaltene Menge wurde, falls Körper darin enthalten waren, welche mit saurem schwefligsauren Natron die bekannte Doppelverbindung bildeten, mit einer concentrirten Lösung des erwähnten Salzes kräftig durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit traten in der That kleine Flocken auf, welche nach mehreren Tagen die ganze Masse zu einer dicken Gallerte gestehen machten. Die entstandene Doppelverbindung wurde mittelst Saugfilters

von der Flüssigkeit getrennt, und das unverbundene Oel wiederholt mit neuen Mengen einer jedesmal frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsauren Natron durchgeschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Das zurückgebliebene Oel wurde dann mit verdünnter Natronlauge und Wasser wiederholt gereinigt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und mehrere Male fractionirt. Die Hauptmenge, welche bei einer Temperatur von 152°—156° constant siedete, wurde analysirt.

I. 0,1768 Grm. Substanz gaben 0,4860 Grm. CO_2 und 0,2034 Grm. H_2O = 74,96 % C und 12,78 % H.

II. 0,1784 Grm. Substanz lieferten 0,4916 Grm. CO_2 und 0,2039 Grm. H_2O = 75,15 % C und 12,69 % H.

III. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,5830 Grm. CO_2 und 0,2401 Grm. H_2O = 75,14 % C und 12,60 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_8H_{16}O$.

	Berechnet.			Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_8	= 96	=	75,00 %	74,96 %	75,15 %	75,14 %
H_{16}	= 16	=	12,50 „	12,78 „	12,69 „	12,60 „
O	= 16	=	12,50 „	—	—	—
	128		100,00			

Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Kampher und Minze; in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sein spec. Gew. fand ich zu 0,8405 bei 17,5°, den Siedepunkt zu 153° bis 155° (uncorr.), er brennt mit leuchtender, stark russender Flamme.

Seiner empirischen Zusammensetzung nach gehört der Körper in die Klasse der Aldehyde, Ketone oder Glycolanhydride.

Zur weiteren Charakterisirung wurde ein Theil desselben der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt nach der Methode von Rohn. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit, welche einen starken Geruch nach Moder und Schimmel angenommen hatte, fractionirt, wobei die Hauptmenge bei mehrmaliger Destillation den constanten

Siedepunkt 163°—165° zeigte. Als Rückstand blieb eine kleine Menge von dickflüssiger Beschaffenheit, deren Siedepunkt über 200° lag, wahrscheinlich das zugehörige Pinakon.

Durch Reduction entstehen aus den Aldedyden primäre, aus den Ketonen secundäre Alkohole, und die Glycolanhydride liefern gleichfalls Alkohole durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff. (Von letzteren ist bis jetzt blos die Ueberführung des Aethylenoxyds in Aethylalkohol bekannt.) Bei obiger Reduction war also jedenfalls ein Alkohol entstanden. Die Analysen der Hauptmenge, welche bei 163° bis 165° siedete, lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1734 Grm. Substanz gaben 0,4705 Grm. CO_2 und 0,2182 Grm. H_2O.

II. 0,2061 Grm. Substanz lieferten 0,5572 Grm. CO_2 und 0,2572 Grm. H_2O.

Die Verbindung $C_8H_{18}O$ enthält:

	Berechnet.			Gefunden. I.	II.
C_8	= 96	=	73,84 %	74,00 %	73,73 %
H_{18}	= 18	=	13,84 „	13,98 „	13,86 „
O	= 16	=	12,32 „	—	—
	130		100,00		

Die erhaltenen Werthe stimmen genau auf einen Octylalkohol. In einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz wird derselbe nur sehr dickflüssig, erstarrt aber nicht; mit Chlorcalcium bildet er eine schön krystallisirende Doppelverbindung. Er hat das spec. Gew. 0,8405 bei 17,5° und riecht unangenehm nach Schimmel und Moder, welcher Geruch den kohlenstoffreicheren Alkoholen eigenthümlich ist.

Von den Reactionen, welche ich mit dem Alkohol vornehmen konnte, hatte die eine zuvörderst Interesse, wie sich der betreffende Körper bei mässiger Oxydation verhalten werde. Die Oxydation wurde mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure ausgeführt und dabei der ursprüngliche Körper, welcher der Reduction unterworfen war, wieder erhalten, woraus die Abwesenheit eines Glycolanhydrids ersichtlich ist.

Ob nun ein Aldehyd oder Keton vorlag, diese Frage musste durch vollständige Oxydation endgültig entschieden

werden, wenn auch das Verhalten des betreffenden Körpers gegen ammoniakalische Silberlösung und saures schwefligsaures Natron die Anwesenheit eines Aldehyds sehr fraglich erscheinen liess.

Die Oxydation wurde nach dem Verfahren von Wischnegradsky[1]) mittelst freier Chromsäure ausgeführt. Mit der berechneten Menge Chromsäurelösung wurde der Körper in einem horizontal liegenden Cylinder ein bis zwei Tage lang in Berührung gelassen, wobei sarke Bräunung eintrat, und dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dieses Gemisch wurde am aufsteigenden Kühler so lange erhitzt, bis es vollständig die grüne Farbe des Chromoxyds angenommen hatte und dann fast bis zur Trockne abdestillirt. Das Destillat, worauf sich einige Oeltröpfchen von unveränderter Substanz abgeschieden hatten, wurde mit Soda neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Die Untersuchung der entstandenen Säuren wurde genau nach den Angaben von Popoff[2]) durch fractionirte Fällung mit salpetersaurem Silber bewerkstelligt. (Die Silberlösung enthielt 0,3 Grm. salpetersaures Silber in einem Cubikcentimeter.) Bei zwei Versuchen A und B resultirten folgende Mengen von trocknen Silbersalzen:

	A.	B.
1. Fällung:	verunglückt.	0,1817 Grm. Silbersalz.
2. „	„	0,0412 „ „
3. „	0,1588 Grm.	0,1560 „ „
4. „	0,2694 „	0,1564 „ „
5. „	0,3583 „	0,1465 „ „
6. „	0,2490 „	0,1234 „ „

Durch Glühen wurden hieraus folgende Mengen metallischen Silbers erhalten:

	A.	B.
1. Fällung:	—	0,1035 Grm. Ag.
2. „	—	0,0238 „ „
3. „	0,0934 Grm. Ag.	0,0918 „ „
4. „	0,1640 „ „	0,0931 „ „
5. „	0,2178 „ „	0,0899 „ „
6. „	0,1537 „ „	0,0759 „ „

[1]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 341.
[2]) Das. **145**, 285.

Diese Zahlen sind in Procenten:

	A.	B.
1.	—	56,96 % Silber.
2.	—	57,76 „ „
3.	58,81 % Silber.	58,84 „ „
4.	60,87 „ „	59,52 „ „
5.	60,78 „ „	61,36 „ „
6.	61,72 „ „	61,50 „ „

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass eine Säure mit 8 Atomen Kohlenstoff im Molekül nicht entstanden war (caprylsaures Silber enthält 43,002 Ag), also ein Aldehyd nicht vorgelegen hatte. Es blieb nun noch die Frage zu beantworten, welche Fettsäuren sich bei der Oxydation gebildet hatten, um hieraus einen ungefähren Schluss auf die Constitution des untersuchten Ketons ziehen zu können.

Die bei der Oxydation erhaltenen Resultate lassen in Betreff der Constitution des Ketons zwei Erklärungen zu: der Körper ist entweder ein Aethylamylketon oder ein Propylbutylketon:

$$\text{I. } CO\begin{cases}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{cases}, \qquad \text{II. } CO\begin{cases}C_3H_7\\C_4H_9\end{cases},$$

Im ersteren Falle sollte nach Popoff Valeriansäure und Propionsäure, im zweiten blos Buttersäure entstehen. Die Oxydation war aber, gleichgültig welche Constitution man annimmt, nicht in ihrer ersten Phase stehen geblieben, sondern hatte sich zum Theil auf die zuerst gebildeten Fettsäuren, Valeriansäure[1]) oder Buttersäure weiter erstreckt, wodurch eine beträchtliche Menge Essigsäure gebildet worden war.

Um die höheren Fettsäuren für sich abzuscheiden, wurde die kleine Quantität Natronsalz der bei der Oxydation entstandenen Säuren, welche noch übrig geblieben war, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und die sich abscheidende obere, ölige Schicht abgehoben, welche, gleich wie die untere, zur Befreiung von etwa anhaftender Schwefelsäure mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Die er-

[1]) Valeriansaures Silber enthält 51,67% Ag, buttersaures 55,38%. Propionsaures „ „ 59,66 „ „ essigsaures 64,67 „

haltenen Destillate (A und B) wurden mit Soda genau neutralisirt, auf dem Wasserbade eingeengt und mit salpetersaurem Silber fractionirt gefällt. Dabei resultirten folgende Mengen von Silbersalzen, welche theils als Fällungen (mit einem * versehen), theils als Krystallisationen beim Einengen der Mutterlaugen erhalten wurden.

	A.	B.
1. Portion:	*0,0061 Grm. Silbersalz.	*0,0908 Grm. Silbersalz.
2. „	0,1028 „ „	0,0884 „ „
3. „	0,0658 „ „	*0,0999 „ „
4. „	— „ „	0,1593 „ „
5. „	— „ „	*0,1802 „ „
6. „	— „ „	0,1001 „ „

Beim Glühen der einzelnen Fractionen hinterblieben folgende Mengen metallischen Silbers:

	A.	B.
1. Portion:	0,0032 Grm. Ag.	0,0571 Grm. Ag.
2. „	0,0613 „ „	0,0541 „ „
3. „	0,0394 „ „	0,0632 „ „
4. „	— „ „	0,0995 „ „
5. „	— „ „	0,1136 „ „
6. „	— „ „	0,0624 „ „

Diese Werthe entsprechen in Procenten:

	A.	B.
1.	52,45 % Ag.	62,88 % Ag.
2.	59,63 „ „	61,19 „ „
3.	59,87 „ „	63,26 „ „
4.	— „ „	62,64 „ „
5.	— „ „	63,04 „ „
6.	— „ „	62,33 „ „

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass als primäre Produkte Valeriansäure und Propionsäure entstanden waren, und durch eine secundäre Reaction die gebildete Valeriansäure sich grösstentheils in Essigsäure und Kohlensäure gespalten hatte. Nach diesen Resultaten ist das untersuchte Keton als eins der Aethylamylketone anzusehen.

2. Destillation.

Jene Oxydationen des Aethylamylketons hatten leider nicht die gewünschten genauen Resultate ergeben. Um die-

selben unter geeigneteren Bedingungen zu wiederholen, wurde eine neue Quantität derselben Fraction, welche aus der beim Aethylamyläther erwähnten grösseren Menge Rohmaterials (von 0,810 spec. Gew.) erhalten war, in Arbeit genommen. Nachdem durch Schütteln mit saurem schwefligsauren Natron der verbindungsfähige Antheil abgeschieden war, wurde der Rückstand wiederholt destillirt. Das Thermometer blieb bei der Destillation dieser neuen Quantität bei den Temperaturgraden 150,5°—151,5° und 153°—154° längere Zeit stationär, weshalb von diesen beiden Fractionen mehrere Analysen ausgeführt wurden.

Fraction 150,5°—151,5°:

I. 0,2158 Grm. Substanz lieferten 0,6184 Grm. CO_2 und 0,2570 Grm. H_2O.

II. 0,1993 Grm. Substanz gaben 0,5716 Grm. CO_2 und 0,2391 Grm. H_2O.

Daraus lassen sich folgende Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen:

	I.	II.
C =	78,15 %	78,21 %
H =	13,23 „	13,32 „

Da nach Wischnegradsky[1]) bei 150,5°—151,5° ein Keton mit tertiärem Radical des „Aethylamylpinacolin" siedet und nach von Schneider[2]) bei 150°—153° das „Diamylen", so vermuthete ich in der analysirten Fraction ein Gemisch dieser beiden Körper. Das Aethylamylpinacolin $C_8H_{16}O$ enthält 75,00 % C und 12,50 % H, das Diamylen $C_{10}H_{20}$ 85,71 % C und 14,29 % H; ein Gemisch von zwei Molekülen des ersteren mit einem Molekül des letztgenannten Körpers würde folgende Zahlen liefern: C = 78,70 %, H = 13,13 %, was den Resultaten aus den angeführten Analysen ziemlich nahe kommt. War obige Vermuthung richtig, so musste die nächst höhere Fraction 153°—154° in ihrer procentischen Zusammensetzung sich dem Diamylen nähern, was auch wirklich der Fall war.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 178, 103.

[2]) Das. 157, 185.

Fraction 153°—154°:

0,1682 Grm. Subst. lieferten 0,4906 Grm. CO_2 und 0,20305 Grm. H_2O, entsprechend 79,59 % C und 13,41 % H.

In der Hoffnung, dass bei der Umwandlung des Aethylamylpinacolins in den zugehörigen Alkohol, ebenso wie bei dem bekannten Methylbutylpinacolin, der Siedepunkt vielleicht um 14° stiege, wurde, da die Olefine nicht direct Wasserstoff zu addiren vermögen, der Siedepunkt des Diamylens also unverändert bleiben würde, das Gemisch der fraglichen Körper der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nach der Methode von Rohn unterworfen. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse, wie früher, gereinigt, getrocknet und fractionirt. Der charakteristische Geruch der höheren Alkohole nach Schimmel war auch hier wieder stark aufgetreten. Das entstandene Gemisch, welches nun den Aethylamylpinacolylalkohol und unverändertes Diamylen enthalten sollte, fing bei 153° an zu sieden; von 153°—158° und von 158°—165° wurden getrennte Portionen aufgefangen; über 165° ging im Fractionsapparat nichts mehr über. Die Fractionen 153° bis 158° und 158°—165° wurden noch mehrmals destillirt, bis zuletzt bei den Punkten, wo das Thermometer längere Zeit stationär blieb, 152°—153°, 158°, 161,5°—162,5° zur Analyse hinreichende Mengen resultirten. Alle drei Portionen wurden mit geschmolzener Pottasche gut getrocknet und analysirt.

1) Fraction 152°—153°:

0,1576 Grm. Subst. lieferten 0,4605 Grm. CO_2 und 0,1987 Grm. H_2O, entsprechend 79,68 % C und 14,00 % H.

2) Fraction 158°:

0,2165 Grm. Substanz gaben 0,6165 Grm. CO_2 und 0,2704 Grm. H_2O, was einem Gehalte von 77,54 % C und 13,87 % H gleichkommt.

3) Fraction 161,5°—162,5°:

0,2661 Grm. Substanz lieferten 0,7408 Grm. CO_2 und 0,3334 Grm. H_2O, woraus sich die Werthe: C = 75,92 % und H = 13,92 % ergeben.

Der Alkohol $C_8H_{18}O$ enthält 73,84 % C und 13,84 % H, das Diamylen $C_{10}H_{20}$ dagegen 85,71 % C und 14,29 % H. Einem Gemisch von einem Molekül Alkohol und einem

Molekül Diamylen entsprechen die Werthe: C = 79,77 %, H = 14,06 %, welche den durch die Analyse der ersten Portion (152°—153°) erhaltenen sehr nahe kommen, während die bei der Analyse der zweiten Portion (158°) resultirenden Zahlen auf ein Gemisch von zwei Molekülen Alkohol und einem Molekül Diamylen (C = 77,80 %, H = 13,99 %) schliessen lassen. In der dritten Portion (161,5°—162,5°) überwiegt der Gehalt an Alkohol noch bedeutend mehr. Durch fractionirte Destillation liess sich also keine vollständige Trennung erzielen.[1])

Auf andere Weise, nämlich durch Ueberführung des Alkohols in die zugehörige Aetherschwefelsäure, war dies vielleicht eher möglich. Nach den Angaben von Möslinger[2]) wurde hierbei ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden, und dieselbe sehr allmählich und unter stetiger, guter Abkühlung eingetragen. Trotz dieser Vorsicht trat schweflige Säure auf, ein Zeichen, dass Zersetzung eingetreten war. Fast drei Viertheile vom Gewicht des angewandten Gemisches waren als in Schwefelsäure nicht gelöst zurückerhalten worden. Bereits bei 100° begann diese, zuvor gut gereinigte Masse zu sieden, indem unter stetigem Steigen der Temperatur nur wenig überdestillirte. Die Destillation wurde bis 270° fortgesetzt und die Antheile, welche von 100°—150°, 150°—160°, 160°—200°, 200°—270° übergingen, getrennt aufgefangen. Diese Thatsache allein beweist schon zur Genüge, dass die Bildung der Caprylätherschwefelsäure, wenn überhaupt, so doch nur in geringem, eine Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs dagegen, welche zu befürchten stand, in ziemlich beträchtlichem Maasse eingetreten war. Nur die Fraction 150°—160° wurde der weiteren Destillation unterworfen, weil darin das unveränderte Diamylen zu vermuthen war. Nach mehrmaliger Destillation wurden die Antheile, welche von 153°—154° und von 156,5°

[1]) Zum Theil hat diese Thatsache wohl darin ihren Grund, dass der Siedepunkt des Diamylens bei 154°—156° liegt, wie ihn Wischnegradsky (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 434, Corresp.) angiebt. Auf diese kurze Notiz wurde ich erst später aufmerksam.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 185, 62.

bis 158° übergingen, getrennt aufgefangen, gut getrocknet und analysirt.

1) Fraction 153°—154°:

0,2047 Grm. Substanz lieferten 0,6369 Grm. CO_2 und 0,2629 Grm. H_2O, entsprechend 84,85 % C und 14,27 % H.

Dieser Antheil war noch verunreinigt, während die an Gewicht bedeutendere, nächste Fraction bessere Zahlen gab.

2) Fraction 156,5°—158°:

I. 0,1866 Grm. Substanz lieferten 0,5831 Grm. CO_2 und 0,2416 Grm. H_2O.

II. 0,1687 Grm. Substanz gaben 0,5273 Grm. CO_2 und 0,2181 Grm. H_2O.

Die Verbindung $C_{10}H_{20}$ enthält:

	Berechnet.			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{10}	= 120	=	85,71 %	85,22 %	85,24 %
H_{20}	= 20	=	14,29 „	14,38 „	14,36 „
	140		100,00		

Wenn auch der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, so kann doch die Substanz als Diamylen angesehen werden, besonders da auch der Siedepunkt mit dem von Wischnegradsky beobachteten gut übereinstimmt.

Um noch einen weiteren Beweis zu liefern, dass der fragliche Körper wirklich Diamylen war und nicht irgend ein anderer Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe[1]), wurde das reine Produkt nach Bauer[2]) der Einwirkung von Brom unterworfen. Das gebildete Bromid zersetzte sich jedoch ungemein leicht; zwei Brombestimmungen lieferten kaum die Hälfte des berechneten Bromgehaltes. (Statt 53,33 % Br, welche die Verbindung $C_{10}H_{20}Br_2$ enthält, resultirten nur 28,37 % und 23,92 % Br.) Deshalb wurde das bereits stark zersetzte Bromid nach Bauer[3]) mit alkoholischer Natron-

[1]) Bekanntlich haben alle Körper von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} dieselbe procentische Zusammensetzung, weshalb die Analyse einen näheren Aufschluss nicht zu geben vermag.

[2]) Liebig's Jahresber. 1861, S. 661.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 135, 344.

lauge behandelt, wodurch das Diamylenbromid im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2NaHO = C_{10}H_{18} + 2BrNa + 2H_2O$$

unter Abgabe von zwei Molekülen Bromwasserstoff in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, „Rutylen" genannt, übergehen soll. Die Reaction trat jedoch nicht vollständig ein; der erhaltene Körper konnte trotz nachheriger Destillation über metallischem Natrium nicht bromfrei erhalten werden, was mit den Beobachtungen Bauer's genau übereinstimmt. Nach den erhaltenen Resultaten ist der untersuchte, aus dem Weinöl eliminirte Kohlenwasserstoff als Diamylen anzusehen.

Der zweite Gemengtheil des obigen Gemisches konnte nicht isolirt werden, weil aller Alkohol durch die Schwefelsäure in Kohlenwasserstoff, in Octylen und seine Condensationsprodukte, übergeführt worden war, wie auch das vorhandene Diamylen zum grössten Theil sich höher condensirt hatte (zu Triamylen etc.).

Ein weiterer Versuch, das in der Fraction 150,5° bis 151,5° neben Diamylen vermuthete Aethylamylpinacolin nach Urech[1]) mittelst Blausäure und Salzsäure in die entsprechende Oxysäure überzuführen, aus dieser dann durch vorsichtige Oxydation nach dem Vorgange von Chapman und Thorpe[2]) das Keton wieder zu gewinnen und so vom Diamylen zu trennen, scheiterte gleichfalls.

Es blieb nun noch übrig, den Theil der Fraction 150° bis 160°, welcher mittelst einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron in der Form der Doppelverbindung von den übrigen Bestandtheilen getrennt worden war, zu untersuchen.

Die durch Absaugen von dem unverbundenen Oel abgeschiedene Doppelverbindung wurde mehrmals mit Aether angerührt und auf das Saugfilter gebracht, um die letzten Spuren von anhaftendem Oel zu entfernen. Der Körper war nun noch durch anorganische Beimengungen verunreinigt, von welchen er, um zur Analyse geeignet zu sein, erst

[1]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 259.
[2]) Das. **142**, 162. — Chem. Centralbl. 1867, S. 758.

befreit werden musste. Die verschiedensten Versuche, welche nach Bunte's[1]) Vorgang zu diesem Zweck angestellt wurden, scheiterten an der ungemein leichten Zersetzlichkeit der Doppelverbindung durch Wasser, wozu schon die Feuchtigkeit der Luft genügte. Deshalb blieb nichts anderes übrig, als den Körper durch Destillation mit einer verdünnten Lösung von Pottasche vollständig zu zersetzen und das überdestillirende Oel nach vorhergegangenem gründlichen Reinigen und Trocknen zu analysiren.

Zwei Analysen lieferten gut unter einander übereinstimmende Resultate.

I. 0,2126 Grm. Subst. gaben 0,5848 Grm. CO_2 und 0,2420 Grm. H_2O, entsprechend 75,01 % C und 12,64 % H.

II. 0,1662 Grm. Substanz lieferten 0,4567 Grm. CO_2 und 0,1915 Grm. H_2O, entsprechend 74,94 % C und 12,80 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_8H_{16}O$.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_8	= 96	= 75,00 %	75,01 %	74,94 %
H_{16}	= 16	= 12,50 „	12,64 „	12,80 „
O	= 16	= 12,50 „	—	—
	128	100,00		

Die Substanz war eine sehr angenehm obstartig nach Amyläthern riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 163° bis 165° lag.

Eine kleine Quantität einer Doppelverbindung, aus der Fraction 160°—170° erhalten, glich der vorher beschriebenen in ihrem Verhalten gegen Wasser vollständig; auch die aus beiden Verbindungen gewonnenen Flüssigkeiten hatten sehr grosse Aehnlichkeit mit einander: Sie besassen denselben Geruch und den gleichen Siedepunkt 163°—165°, so dass die beiden Körper für identisch anzusehen waren. Eine Analyse, welche von der gut gereinigten und getrockneten Flüssigkeit aus der höheren Fraction ausgeführt wurde, lieferte Zahlen, welche genau auf die Formel $C_8H_{16}O$ stimmten.

0,1631 Grm. Substanz gaben 0,4480 Grm. CO_2 und 0,1822 Grm. H_2O, entsprechend 74,91 % C und 12,41 % H.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 305.

Die Identität beider Substanzen unterlag hiernach keinem Zweifel.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und hat das spec. Gew. 0,820 bei 17,5°. Um zu entscheiden, ob der Körper ein Aldehyd war, wurde er in ganz absolutem, wasser- und alkoholfreien Aether gelöst und mit trocknem Ammoniakgas behandelt; es bildete sich jedoch keine Spur einer Ammoniakverbindung, selbst nicht bei längerem Stehen der mit Ammoniakgas vollständig gesättigten Flüssigkeit. Von weiteren Reactionen konnte wegen der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials (es waren blos 5—6 Grm. erhalten worden) nur das Verhalten bei der Oxydation studirt werden, diesmal jedoch unter günstigeren Bedingungen, und zwar wurde nach dem Vorgange von Erlenmeyer und Hell[1]) eine 5procentige Chromsäurelösung angewendet (im Liter 78 Grm. doppelt chromsaures Kali und 105 Grm. englische Schwefelsäure.)

3 Grm. des zu untersuchenden Körpers wurden mit der berechneten Menge der eben erwähnten Chromsäurelösung zwei Tage lang am aufrechten Kühler auf dem Wasserbade erhitzt; die Lösung war vollständig grün geworden. Dann wurde die ganze Masse der Destillation unterworfen, das Destillat durch ein nasses Filter von den aufschwimmenden Oeltröpfchen der unveränderten Substanz getrennt, mit Soda genau neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und, wie früher, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber fractionirt gefällt. Die stets sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge und Krystallisationen wurden zuerst vorsichtig im Vacuum über Schwefelsäure, dann noch einige Zeit in gewogenen Porzellantiegeln im Luftbade bei 60°—70° bis zum constanten Gewicht getrocknet und der Silbergehalt durch Glühen daraus bestimmt.

Hierbei resultirten die folgenden Zahlen:[2])

[1]) Ann. Chem. Pharm, **160**, 257, 278 und 294.

[2]) Die mit * bezeichneten sind Fällungen, die anderen Krystallisationen aus den Mutterlaugen der ihnen voranstehenden Fällungen.

1)	*0,1248	Grm.	Silbersalz	gaben	0,0636	Grm.	Ag = 50,96 % [1]
2)	0,0171	„	„	„	0,0083	„	„ = 48,53 „
3)	*0,1629	„	„	„	0,0790	„	„ = 48,49 „
4)	*0,1544	„	„	„	0,0756	„	„ = 48,96 „
5)	0,0379	„	„	„	0,0195	„	„ = 51,45 „
6)	*0,0478	„	„	„	0,0241	„	„ = 50,41 „
7)	0,0797	„	„	„	0,0457	„	„ = 57,34 „
8)	*0,1218	„	„	„	0,0780	„	„ = 64,03 „
9)	*0,0732	„	„	„	0,0470	„	„ = 64,20 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass zwei Säuren, und zwar jede mit weniger als 8 Atomen Kohlenstoff im Molekül entstanden sind. Weiterhin ersieht man aus den Procentzahlen, dass die Bestimmungen von 1—4 reines capronsaures Silber geliefert haben, welches 48,43 % Ag enthält; No. 5 und 6 bestehen noch zum grössten Theile aus capronsaurem Silber, No. 7 ist ein Gemisch von gleichen Theilen capronsauren und essigsauren Silbers, No. 8 und 9 endlich sind fast reines essigsaures Silber, welches 64,67 % Ag enthält Hiernach waren also nur zwei Säuren entstanden, nämlich Capronsäure und Essigsäure, und die Reaction war unter den angewandten Vorsichtsmaassregeln in der ersten Phase stehen geblieben. Der betreffende Körper ist also kein Aldehyd, sondern ein Keton, und der Popoff'schen Regel gemäss kann ein Octylketon, welches bei der Oxydation Capronsäure und Essigsäure liefert, nur ein „Methylhexylketon" sein.

Von den Beobachtungen, welche an mehreren anderen Fractionen gemacht, aber nicht weiter verfolgt wurden, seien noch einige hier angeführt.

Die Fractionen 170°—180°, 186°—189°, 197°—201° enthalten Körper (wohl Ketone), welche die Fähigkeit besitzen, mit sauren schwefligsauren Alkalien sich zu Doppelverbindungen zu vereinigen. In der Fraction 160°—170°, aus welcher mit saurem schwefligsauren Natron das Methylhexylketon ausgeschieden war, scheint ausserdem noch ein Kohlen-

[1] Diese Portion war ein wenig zersetzt durch zu hohe Temperatur des Luftbades.

wasserstoff, sowie ein Aether oder Keton enthalten zu sein, wie ich aus der Analyse des Antheils, welcher bei mehrmaliger Destillation bei einer Temperatur von 163° — 166° überging, glaube schliessen zu können.

Fraction 163°—166°:

0,2185 Grm. Substanz lieferten 0,6152 Grm. CO_2 und 0,2550 Grm. H_2O, entsprechend 76,78 % C und 12,96 % H.

Aus der Fraction 120°—130° wurde eine ziemlich constant siedende Quantität bei 122°—124° erhalten, welche, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferte:

Fraction 122°—124°:

I. 0,1723 Grm. Substanz gaben 0,4604 Grm. CO_2 und 0,2045 Grm. H_2O, entsprechend 72,87 % C und 13,18 % H.

II. 0,1785 Grm. Substanz lieferten 0,4772 Grm. CO_2 und 0,2080 Grm. H_2O, entsprechend 72,91 % C und 12,94 % H.

Nach diesen Zahlen zu urtheilen, scheint in der untersuchten Fraction ein Gemisch von einem Aether $C_7H_{16}O$ mit einem Keton $C_7H_{14}O$ oder von einem Aether $C_8H_{18}O$ mit einem Keton $C_6H_{12}O$ enthalten zu sein. Die verschiedenen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff, wie folgt: 1) $C_6H_{12}O$: C = 72,00 %, H = 12,00 %; 2) $C_7H_{14}O$: C = 73,68 %, H = 12,28 %; 3) $C_7H_{16}O$: C = 72,41 %, H = 13,79 %; 4) $C_8H_{18}O$: C = 73,84 %, H = 13,84 %.

Schliesslich sind noch von der Fraction 143°—145° zwei Analysen zu erwähnen, deren Ergebniss auf ein Gemisch von einem Aether $C_8H_{18}O$ mit einem Keton $C_8H_{16}O$ schliessen lässt.

Fraction 143°—145°:

I. 0,1747 Grm. Substanz lieferten 0,4787 Grm. CO_2 und 0,2081 Grm. H_2O, entsprechend 74,73 % C und 13,23 % H.

II. 0,1946 Grm. Substanz gaben 0,5317 Grm. CO_2 und 0,2298 Grm. H_2O, entsprechend 74,51 % C und 13,12 % H.

Die Verbindung $C_8H_{16}O$ enthält 75,00 % C und 12,50 % H.

Bei den genannten Fractionen 122°—124° und 143° bis 145° würde die früher erwähnte Trennungsmethode, Ueberführung der Ketone in die entsprechenden Oxysäuren mittelst Blausäure und Salzsäure, gute Dienste geleistet haben,

1)	*0,1248	Grm.	Silbersalz	gaben	0,0636	Grm. Ag = 50,96 % [1]
2)	0,0171	„	„	„	0,0083	„ „ = 48,53 „
3)	*0,1629	„	„	„	0,0790	„ „ = 48,49 „
4)	*0,1544	„	„	„	0,0756	„ „ = 48,96 „
5)	0,0379	„	„	„	0,0195	„ „ = 51,45 „
6)	*0,0478	„	„	„	0,0241	„ „ = 50,41 „
7)	0,0797	„	„	„	0,0457	„ „ = 57,34 „
8)	*0,1218	„	„	„	0,0780	„ „ = 64,03 „
9)	*0,0732	„	„	„	0,0470	„ „ = 64,20 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass zwei Säuren, und zwar jede mit weniger als 8 Atomen Kohlenstoff im Molekül entstanden sind. Weiterhin ersieht man aus den Procentzahlen, dass die Bestimmungen von 1—4 reines capronsaures Silber geliefert haben, welches 48,43 % Ag enthält; No. 5 und 6 bestehen noch zum grössten Theile aus capronsaurem Silber, No. 7 ist ein Gemisch von gleichen Theilen capronsauren und essigsauren Silbers, No. 8 und 9 endlich sind fast reines essigsaures Silber, welches 64,67 % Ag enthält Hiernach waren also nur zwei Säuren entstanden, nämlich Capronsäure und Essigsäure, und die Reaction war unter den angewandten Vorsichtsmaassregeln in der ersten Phase stehen geblieben. Der betreffende Körper ist also kein Aldehyd, sondern ein Keton, und der Popoff'schen Regel gemäss kann ein Octylketon, welches bei der Oxydation Capronsäure und Essigsäure liefert, nur ein „Methylhexylketon" sein.

Von den Beobachtungen, welche an mehreren anderen Fractionen gemacht, aber nicht weiter verfolgt wurden, seien noch einige hier angeführt.

Die Fractionen 170°—180°, 186°—189°, 197°—201° enthalten Körper (wohl Ketone), welche die Fähigkeit besitzen, mit sauren schwefligsauren Alkalien sich zu Doppelverbindungen zu vereinigen. In der Fraction 160°—170°, aus welcher mit saurem schwefligsauren Natron das Methylhexylketon ausgeschieden war, scheint ausserdem noch ein Kohlen-

[1] Diese Portion war ein wenig zersetzt durch zu hohe Temperatur des Luftbades.

wasserstoff, sowie ein Aether oder Keton enthalten zu sein, wie ich aus der Analyse des Antheils, welcher bei mehrmaliger Destillation bei einer Temperatur von 163° — 166° überging, glaube schliessen zu können.

Fraction 163°—166°:

0,2185 Grm. Substanz lieferten 0,6152 Grm. CO_2 und 0,2550 Grm. H_2O, entsprechend 76,78 % C und 12,96 % H.

Aus der Fraction 120°—130° wurde eine ziemlich constant siedende Quantität bei 122°—124° erhalten, welche, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferte:

Fraction 122°—124°:

I. 0,1723 Grm. Substanz gaben 0,4604 Grm. CO_2 und 0,2045 Grm. H_2O, entsprechend 72,87 % C und 13,18 % H.

II. 0,1785 Grm. Substanz lieferten 0,4772 Grm. CO_2 und 0,2080 Grm. H_2O, entsprechend 72,91 % C und 12,94 % H.

Nach diesen Zahlen zu urtheilen, scheint in der untersuchten Fraction ein Gemisch von einem Aether $C_7H_{16}O$ mit einem Keton $C_7H_{14}O$ oder von einem Aether $C_8H_{18}O$ mit einem Keton $C_6H_{12}O$ enthalten zu sein. Die verschiedenen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff, wie folgt: 1) $C_6H_{12}O$: C = 72,00 %, H = 12,00 %; 2) $C_7H_{14}O$: C = 73,68 %, H = 12,28 %; 3) $C_7H_{16}O$: C = 72,41 %, H = 13,79 %; 4) $C_8H_{18}O$: C = 73,84 %, H = 13,84 %.

Schliesslich sind noch von der Fraction 143°—145° zwei Analysen zu erwähnen, deren Ergebniss auf ein Gemisch von einem Aether $C_8H_{18}O$ mit einem Keton $C_8H_{16}O$ schliessen lässt.

Fraction 143°—145°:

I. 0,1747 Grm. Substanz lieferten 0,4787 Grm. CO_2 und 0,2081 Grm. H_2O, entsprechend 74,73 % C und 13,23 % H.

II. 0,1946 Grm. Substanz gaben 0,5317 Grm. CO_2 und 0,2298 Grm. H_2O, entsprechend 74,51 % C und 13,12 % H.

Die Verbindung $C_8H_{16}O$ enthält 75,00 % C und 12,50 % H.

Bei den genannten Fractionen 122°—124° und 143° bis 145° würde die früher erwähnte Trennungsmethode, Ueberführung der Ketone in die entsprechenden Oxysäuren mittelst Blausäure und Salzsäure, gute Dienste geleistet haben,

wenn die geeigneten Bedingungen, unter welchen sie statt hat, bereits bekannt gewesen wären.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Untersuchung sind in Kürze folgende: Das Weinöl der Technik ist eine von den früher untersuchten Körpern, dem sog. „schweren" und „leichten" Weinöl, ganz verschiedene Substanz.

Von ersterem unterscheidet es sich hauptsächlich durch den fehlenden Schwefelgehalt, sowie durch seine Beständigkeit beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, von letzterem durch seine wechselnde Zusammensetzung. Das Weinöl der Technik setzt sich zusammen aus einem Gemisch der verschiedenartigsten einfacheren und complicirteren Verbindungen, unter welchen Kohlenwasserstoffe, Aether und Ketone nachgewiesen wurden.

Von Kohlenwasserstoffen wurde „Diisoamylen", $C_{10}H_{20}$, erhalten, welches durch seinen Siedepunkt 156,5°—158° und durch sein Verhalten gegen Brom als solches nachgewiesen wurde.

In der Fraction 110°—120° war ein „Aethylamyläther", $C_7H_{16}O$, enthalten, welcher an seinem Siedepunkt 112°, sowie an dem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt wurde.

Von Ketonen wurden zwei rein dargestellt:

1) Ein „Aethylamylketon" von 153°—155° Siedepunkt, welches bei der Reduction in einen secundären Alkohol von 163°—165° Siedepunkt übergeht und durch Oxydation in Valeriansäure und Propionsäure zerfällt.

2) Ein „Methylhexylketon" von 163°—165° Siedepunkt aus den beiden Fractionen 150°—160° und 160°—170°, in welchen es nur in ganz geringer Menge enthalten war. Durch Oxydation zerfällt dieser Körper in Capronsäure und Essigsäure.

Was schliesslich die Entstehung der im Weinöl der Technik enthaltenen verschiedenartigen Körper betrifft, so verdanken die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die Aether ihre Bildung der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohalkohol; das Auftreten der Ketone ist noch nicht erklärt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1880.

Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen;

von

H. Ritthausen.

Die interessanten Mittheilungen des Hrn. Dr. Grübler über krystallinisches Eiweiss aus Kürbissamen (dies. Journ. [2] 23, 97—137) veranlassen mich, einige Beobachtungen über krystallinische Eiweisskörper, die ich gelegentlich der Untersuchung von Pressrückständen zahlreicher Oelsamen auf die darin vorkommenden Eiweisssubstanzen gemacht habe, schon jetzt, obwohl die nähere Untersuchung der Präparate noch fehlt, mitzutheilen.

In meinen, schon Anfang 1880 veröffentlichten Mittheilungen über die Eiweisskörper verschiedener Oelsamen, und zwar der Pressrückstände von Arachis hypogäa (Erdnuss), Sesamum indicum (Sesam), Cocosnüssen, den Samen von Helianthus annuus (Sonnenrose) u. a. m.[1]) habe ich über die Einwirkung der Salzlösung (10proc. nach Weyl) bei verschiedenen Temperaturen Folgendes gesagt: (S. 87, Erdnuss) „die Extraction mittelst dieser Lösung geschah bei Zimmertemperatur, 15°—16°, und wird hierbei eine grössere Menge Substanz gelöst, als bei 0°; erwärmt man auf 30°—40°, so scheidet das Filtrat auf gewöhnliche Temperatur erkaltend und ohne Zusatz von Wasser reichliche Mengen gelöster Substanz ab. Die Lösung bei 15° trübt sich bei Erkaltung auf wesentlich niedrigere Temperaturen; ist sie sehr concentrirt, mit wenig Chloridlösung bereitet, so ballte sich die bei Zusatz von Wasser und Einleiten von CO_2 gefällte Substanz zu einem zähen, beim Zerdrücken etwas seidenglänzenden Klumpen zusammen, während sie aus weniger concentrirter Lösung sich als feinkörnige Masse ausscheidet."

Ebenso extrahirte ich Sesamkuchenpulver mit Salz-

[1]) Pflüger's Archiv 21, 81—104.

lösung von gewöhnlicher Temperatur und auf 40° erwärmt[1]); während im ersteren Falle nur wenig Substanz erhalten wurde (1,7—3,3 pCt. der angewandten Masse), ergab die eine Stunde lang bis zu höchstens 40° erwärmte Mischung, filtrirt und mit erwärmtem Salzwasser gewaschen, ein Filtrat, „das erkaltend sich sehr stark trübte und eine erhebliche Menge Substanz abschied, nach der gewöhnlichen Reinigung und nach dem Trocknen eine etwas voluminöse pulverige Masse bildend."

Die Analyse dieser Masse wurde mitgetheilt.

Das angegebene Verfahren, Extraction mit auf 40° erwärmter Kochsalzlösung, wandte ich bei den weiteren Versuchen mit anderen Oelsamen, deren Resultate bis jetzt nicht publicirt wurden, in der Art modificirt an, dass der Salzgehalt der Kochsalzlösungen auf 5, 4 und 2 pCt. vermindert wurde.

Krystallinisches Eiweiss aus Hanfkuchen.

Als ich gepulverte Hanfkuchen in solcher Weise mit 5proc. Salzlösung behandelte, erhielt ich, im Warmwassertrichter filtrirend, ein Filtrat, das beim Erkalten einen scheinbar pulverig-körnigen Niederschlag absetzte; unter dem Mikroskope jedoch, bei etwa 200maliger Vergrösserung, erwies sich dieser Körper als krystallinisch und zeigte dem regulären System angehörige, bisweilen sehr gut ausgebildete Formen. Ich stellte davon, da alle Reactionen mit denen der Proteïnkörper übereinstimmten, ohne alle Mühe direct aus Hanfkuchenpulver zur Analyse ausreichende Quantitäten dar. Die von der krystallinischen Substanz abgegossene Mutterlauge gab mit Wasser noch einen beträchtlichen weissen, etwas voluminösen, in kurzer Zeit sich absetzenden Niederschlag, den ich für sich sammelte.

Nachdem ich die Grübler'sche Abhandlung gelesen hatte, hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass diese krystallinische Substanz der Hanfkuchen identisch sei mit der

[1]) A. a. O. S. 93 und 94.

aus Kürbissamen von Grübler dargestellten. Um einige noch bessere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die abgeschiedenen krystallinischen und aus der Mutterlauge erhaltenen amorphen Substanzen nach dem Verfahren von Grübler mit 20proc. Kochsalzlösung behandelt, worin sie sich grösstentheils lösten, und die klar filtrirte Lösung, wie vorgeschrieben, angemessen verdünnt und erwärmt, und danach langsam abgekühlt. Die hiernach abgeschieden vorgefundene Substanz war völlig krystallinisch und zeigte meist sehr schöne Formen, Octaëder, Rhombendodekaëder u. a. m., des regulären Systems.

Da das krystallinische Kürbis-Eiweiss nach Dr. Schimper's Untersuchung, wie Grübler mittheilt, gleichfalls regulär krystallisirt, so ist Identität der beiden Substanzen aus Hanfkuchen und Kürbissamen sehr wahrscheinlich.

Sehr bemerkenswerth jedoch erschien mir die grosse Löslichkeit der Hanfkuchenkrystalle in reinem Wasser, die ich jedesmal beobachtete, wenn die salzhaltige Mutterlauge weggewaschen war; die vom Filter hiernach ablaufende, in die Salzlösung tropfende Flüssigkeit erzeugte dicke Wolken flockiger, bald wieder sich absetzender Substanz. Das Kürbiseiweiss scheint sich anders zu verhalten, wenigstens fand ich in der Grübler'schen Abhandlung nichts darüber angegeben.

Analysen konnte ich bis jetzt leider noch nicht ausführen.

Zur Darstellung etwas grösserer Mengen dieses Körpers fand ich es bequemer, fein gepulverte Hanfkuchen mit der Weyl'schen 10proc. Kochsalzlösung bei Zimmerwärme zu extrahiren, die Lösung mit Wasser zu fällen und die Fällung nach dem Abheben der klaren Mutterlauge und Abfiltriren nach dem Grübler'schen Verfahren weiter zu behandeln. Beim Behandeln mit warmer 10proc. Kochsalzlösung wurde zwar wesentlich mehr Proteïnsubstanz gelöst, doch war ein beträchtlicher Theil davon in 20proc. Salzlösung unlöslich, der nach der Abscheidung durch Filtration in wenig Kaliwasser gelöst und durch Essigsäure gefällt wurde.

Aus ca. 3000 Grm. Hanfkuchen erhielt ich 75 Grm. krystallinische Substanz. Das ziemlich umständliche Abschlämmen von Klebermehl ist unnöthig.

Krystallinisches Eiweiss aus Pressrückständen von Ricinussamen.

Bei meinen Untersuchungen der Proteïnkörper dieser Rückstände[1]) habe ich Versuche zur Gewinnung krystallinischer Produkte nicht angestellt; ich erhielt auch bei Extraction mit Kochsalzlösung in der Wärme (ein Versuch, der in meiner Abhandlung nicht besonders erwähnt worden ist) Abscheidungen aus der erkaltenden Lösung, welche körnig erschienen und unter dem Mikroskop sich aus Kügelchen bestehend erwiesen.

Aus dem durch Abschlämmung mit Aether gewonnenen Krystalloïdmehl (Klebermehl, Aleuron) stellte ich nun nochmals durch Behandeln mit der Weyl'schen 10proc. Salzlösung in gewöhnlicher Temperatur Proteïnsubstanz dar und suchte nach Grübler's Verfahren krystallinische Substanz zu erhalten. Von der durch Wasser aus der Salzlösung gefällten Proteïnsubstanz, ca. 10 pCt. des Klebermehls, war ein beträchtlicher Theil unlöslich in 20proc. Kochsalzlösung; die darin lösliche Substanz jedoch gab nach dem Grübler'schen Verfahren eine schön krystallinische Abscheidung, unter dem Mikroskop, so weit ich es ohne Messung zu beurtheilen im Stande war, aus Krystallen des regulären Systems (Octaëder und andere Formen) bestehend. Die Ausbeute davon ist jedoch ziemlich gering, so dass ich fürchten muss, da die Reste an Rohmaterial nur noch gering sind, zur Analyse ausreichendes Material nicht mehr gewinnen zu können.

Der Krystallform nach scheint dieser Körper identisch zu sein mit der aus Kürbis- und Hanfsamen, ist aber in Ricinussamen in nur geringer Menge vorhanden.

---

[1]) Pflüger, Archiv f. Phys. 19, 15—53 (1878).

Krystallinisches Eiweiss aus Pressrückständen von Sesamsamen.

Aus feinem Pulver dieser Sesamkuchen löst, wie ich a. a. O. bereits mitgetheilt habe, 10proc. Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Proteïnsubstanz, und ist die Fällung durch viel Wasser gering; wesentlich grössere Mengen lösen sich bei Behandlung in der Wärme (bei ca. 40°), welche sich beim Erkalten des Filtrats fast vollständig in Form von Kügelchen abscheiden.

Die aus ersterer Lösung erhaltene Proteïnsubstanz ist zumeist löslich in 20proc. Salzflüssigkeit, die aus warmer Lösung grösstentheils unlöslich darin; ich vereinigte alle diese Lösungen in 20proc. Salzflüssigkeit und gewann nach dem Grübler'schen Verfahren kleine Mengen gut krystallisirter Proteïnsubstanz, gemischt mit nicht krystallinischer Materie. Bei mikroskopischer Untersuchung erwies sich die octaëdrische Form als die vorwaltende, doch schienen die Dimensionen der Krystalle andere zu sein, als die von Hanf- und Ricinussamen, so dass ich nicht wage, Identität mit den Substanzen aus diesen Samen anzunehmen. Die Ausbeute an krystallinischem Eiweiss ist sehr gering.

Versuche zur Darstellung von krystallinischem Eiweiss aus Erdnusskuchen (Arachis hypogäa), Sonnenblumensamen und deren Pressrückständen, Baumwollsamenkuchen, Haselnüssen und Früchten von Aleurites triloba (Candlnuts) und deren Pressrückständen habe ich wiederholt schon ausgeführt, jedoch ohne Erfolg; ich erhielt keine Krystalle, sondern nur kugelige Abscheidungen, wie ich sie bei allen früheren Versuchen immer schon erhalten.

Die Untersuchungen über die Proteïnsubstanzen von Erdnuss und Sonnenblumensamen habe ich mitgetheilt[1]); es ergiebt sich daraus, dass die Weyl'sche Kochsalzlösung, namentlich bei Erdnuss, bedeutende Mengen, durch Wasser fällbare

[1]) Pflüger, Archiv f. Physiol. 21, 81—104.

Proteïnsubstanz löst; dieselbe verhält sich aber wesentlich anders, als das krystallisirende Hanf-Eiweiss.

Die seit längerer Zeit schon beendeten Untersuchungen der Proteïnkörper der Hasel- und Wallnüsse, Baumwollsamen, der Candlnüsse und Candlnutskuchen, schwarzen und gelben Senf und Rettigsamen sollen demnächst mitgetheilt werden.

Ueber das Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur;

von

R. Schneider.

(Vorläufige Mittheilung.)

Ein aus gleichen Molekülen Arsendisulfid (Realgar) und Jod (also aus 107 Theilen von jenem und 127 Theilen von diesem) bereitetes inniges Gemenge schmilzt, wenn es bei Luftabschluss vorsichtig erwärmt wird, mit überraschender Leichtigkeit und ohne Freiwerden von Jod zu einem durchaus homogenen, braunrothen Fluidum, das beim Erkalten — gleichviel ob dasselbe schnell oder langsam erfolgt — zu einer völlig amorphen, glasigen Masse von gleicher Farbe erstarrt.

Diese Masse, deren Strichpulver sich von dem des Realgars in der Farbe kaum unterscheidet, giebt weder an Alkohol, noch an Schwefelkohlenstoff, noch an Chloroform — in welchen Flüssigkeiten sie übrigens ganz unlöslich ist — Jod ab, zum Beweise dafür, dass die ganze Menge des angewandten Jods sich mit den Elementen des Realgars chemisch verbunden hat.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung ergiebt sich ohne Weiteres aus den Daten der Synthese, und sie findet ihren einfachsten Ausdruck in der Formel As_2SJ. Hiernach könnte es scheinen, dass die Bildung der Verbin-

dung auf einer einfachen Addition des Jods zu den Elementen des Realgars beruhe; verschiedene Gründe sprechen indess dafür, dass die Reaction nicht so einfach ist, dass sie vielmehr im Sinne der Zeichen

$$3\,AsS + 3J = AsJ_3, As_2S_3$$

verläuft.

Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass die qu. Verbindung auch direct beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle von AsJ_3 und As_2S_3 erhalten wird. Ausserdem scheint das Verhalten der Verbindung gegen Kali- und gegen Silberlösung zu Gunsten der Formel

$$AsJ_3, As_2S_3$$

zu sprechen.

Ihrer Zusammensetzung nach stellt sie sich neben die beiden, früher von mir[1]) beschriebenen, unter den Namen Antimon- und Wismuthjodosulfuret bekannten Verbindungen, deren Zusammensetzung ausgedrückt ist durch die Zeichen

$$SbJ_3, Sb_2S_3 \text{ und}$$
$$BiJ_3, Bi_2S_3;$$

doch zeigt sich der bemerkenswerthe Unterschied, dass während die beiden letzteren Verbindungen leicht und gut krystallisiren, das Arsenjodosulfuret sich, so weit ich bis jetzt habe beobachten können, nur im amorphen Zustande erhalten lässt.

Die Verbindung schmilzt schon bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, und sie kann bei Luftabschluss ohne Zersetzung destillirt werden.

Auch das Verhalten des Dreifach-Schwefelarsens zum Jod habe ich untersucht und habe gefunden, dass ein inniges Gemenge derselben, im Verhältniss von $As_2S_3 + 4J$ bereitet, schon bei ganz mässigem Erwärmen zu einer homogenen, rothbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt, die sehr langsam zu einer undeutlich krystallinischen, scharlachrothen Masse

---

[1]) Pogg. Ann. 110, 147.

erstarrt. Diese löst sich ziemlich leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, und zwar mit gelbbrauner Farbe, was beweist, dass in der gelösten Masse kein freies Jod enthalten ist. Aus der heiss gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Substanz beim Erkalten in dünnen Krystallkrusten von der Farbe der Mennige.

So weit die mir bis jetzt vorliegenden Daten der Untersuchung zu beurtheilen gestatten, enthält diese Verbindung neben Arsenjodosulfuret als näheren Bestandtheil Zweifach-Jodschwefel, und zwar scheint ihre Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$2\,(AsJ_3,\ As_2S_3) + 3\,SJ_2.$$

Die Verbindung nähert sich demnach hinsichtlich ihrer Constitution der früher von mir[1]) beschriebenen Zinnverbindung, die durch Zusammenschmelzen von Zinnsulfid mit Jod ($SnS_2 + 4J$) erhalten wird und deren Zusammensetzung durch die Formel:

$$SnJ_4,\ SnS_2 + 2\,SJ_2$$

ausgedrückt werden kann.

Ich beschränke mich für jetzt auf diese kurzen Mittheilungen, mir die weitere Untersuchung des Gegenstandes, wozu es mir vorläufig an Zeit gebricht, für später vorbehaltend.

Berlin, den 15. April 1881.

[1]) Pogg. Ann. 111, 249.

Bemerkungen zu Lossen's Abhandlung: „Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel";

von

H. Kolbe.

Unter jener Ueberschrift hat unlängst Lossen in den Annalen der Chemie (204, 265—364) eine 100 Druckseiten füllende, naturphilosophische Abhandlung veröffentlicht, welche mich an eine Anekdote erinnert:

Ein Geistlicher besteigt die Kanzel und verkündet seinen Zuhörern, er werde ihnen eine Predigt halten und das Thema in drei Theilen behandeln, nämlich über den Wind;

Erstens: Woher er kommt,
Zweitens: Wohin er geht,
Drittens: Beides wissen wir nicht.

Sprach's, schlug das Buch zu und verliess die Kanzel.

Herr Lossen hätte ein Gleiches thun, d. h. seine Abhandlung „über die Vertheilung der Atome in der Molekel" mit den Worten beginnen und zugleich schliessen sollen:

Davon wissen wir nichts!

Er hätte damit der Wissenschaft und den vielen Chemikern, welche heut zu Tage naturphilosophiren, anstatt exacte chemische Studien zu machen, einen wirklichen Dienst erwiesen.

Es ist nicht meine Absicht, die, viel Dichtung und wenig Wahrheit, wenig Sinn und viel Nicht-Sinn, viel Triviales und viel Ueberschwängliches enthaltende Arbeit von Lossen eingehend zu besprechen — ich fühle mich dazu ausser Stande; denn wer es für möglich hält, die absolute Lage der Atome im Raume erkennen zu lernen (s. S. 281 der Abhandlung), mit dem lässt sich nicht verhandeln —, ich will nur gegen einige darin vorkommende Entstellungen und Verdrehungen meiner Worte und meiner Ansichten Einsprache erheben.

Lossen lässt sich S. 286 und 287 seiner Abhandlung (in der Note) aus, wie folgt:

„Kekulé giebt zu, dass das nach seiner Anschauung constant vierwerthige Kohlenstoffatom im Kohlenoxyd nur mit zwei Affinitätseinheiten auf die beiden Affinitätseinheiten des Sauerstoffatoms wirkt. Kolbe, welcher sich noch vor Kurzem gegen das „„Dogma von der constanten Valenz der elementaren Atome““ ausgesprochen hat (Journ. für prakt. Chemie, N. F. 19, 486), sagt, nachdem er hervorgehoben hat, dass man den Kohlenstoff in der Kohlensäure als vierwerthiges Element bezeichnet, über das Kohlenoxyd folgendes: „„Derselbe Kohlenstoff fungirt im Kohlenoxyd als zweiwerthiges Element; die Hälfte der Affinitäten des sonst vierwerthigen Kohlenstoffs befindet sich im Kohlenoxyd ausser Thätigkeit, dieselben schlummern, bis sie durch den Einfluss günstiger Verhältnisse gleichfalls zur Funktion kommen““ (das. 17, 146). — „Was nicht ist, das schlummert auch nicht, und was schlummert, das ist auch da — ich sehe keinen Unterschied in den beiden Anschauungsweisen. Denn ob man zwei gebundene und zwei freie, oder zwei fungirende und zwei schlummernde zusammenaddirt, zwei und zwei geben doch immer vier“ —[1]).

Solche triviale Scherze gehören nicht in eine chemische Abhandlung, welche, wenn sie den Anspruch auf Wissenschaftlichkeit auch nicht erfüllt, so denselben doch macht.

Man ist gewöhnt, dass ich zu Ausfällen gegen mich und meine chemischen Vorstellungen, selbst zu groben Entstellungen derselben fast immer schweige; dadurch scheint die Meinung Platz gegriffen zu haben, man dürfe sich Alles gegen mich erlauben. Auch Lossen scheint diese Ansicht zu theilen.

Mit Rücksicht darauf, dass ich durch mein Schweigen

[1]) Dieser Satz ist in der Originalabhandlung nicht, wie oben, gesperrt gedruckt.

indirect selbst solche Meinung gefördert habe, lasse ich mich herbei, Herrn Lossen, in der Voraussetzung, dass er mich verstehen will, mich verständlicher zu machen.

Die modernen Chemiker verlernen mehr und mehr, mit chemischen Begriffen zu operiren, und verlieren damit die Fähigkeit, klar und logisch zu denken. Um von ihnen verstanden zu werden, muss man schon Bilder gebrauchen, noch besser solche auf Papier malen. So will ich mich denn auch Herrn Lossen durch ein drastisches Bild bezüglich der Sättigungscapacität (Valenz) der elementaren Atome etc. deutlich zu machen suchen.

Zuvörderst bemerke ich, da Hr. Lossen Kekulé's Namen in die Frage nach der Valenz der Elemente einflechtet, dass dieser, wie ich an einem anderen Orte (S. 360 ff.) dargethan habe, an der Lehre von der Valenz der Atome unschuldig ist, daran gar keinen positiven Antheil hat, dass Frankland der Schöpfer derselben ist, und dass, so grosse Mühe Kekulé sich auch gegeben hat, als Entdecker der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zu gelten, diese Eigenschaft des Kohlenstoffs lange zuvor von Frankland und von mir erkannt war, und unseren Untersuchungen zu Grunde lag, ehe Kekulé daran dachte.

Kekulé's Betheiligung an der Frage nach der Valenz der Elemente reducirt sich einfach darauf, dass er das, was Frankland klar gelegt hatte, durch Hineinwerfen seiner Fiction von der constanten Valenz der Atome trübte, und dass er in die an und für sich so einfache, durchsichtige Lehre von der Valenz Verwirrung brachte.

Als handgreifliches Bild von einem fünfwerthigen Elemente dient mir die menschliche Hand. Dieselbe besitzt in den fünf Fingern fünf verschiedene Angriffspunkte oder, wenn man will, Angriffshebel von verschiedener Stärke, ähnlich wie beim Kohlenstoffatome die zwei Anziehungspunkte, welche den Sauerstoff im Kohlenoxyd festhalten, viel kräftiger wirken, als die zwei anderen, welche das zweite Sauerstoffatom (in der Kohlensäure) binden.

Bei dem fünfwerthigen Elemente „Hand“ kommen die fünf Angriffshebel nicht immer zusammen zur Thätigkeit, eben so wenig wie beim fünfwerthigen Stickstoff. Von den fünf Affinitäten des letzteren sind im Molekül Stickoxyd nur zwei, im Molekül Untersalpetersäure nur vier wirksam. So gebrauche ich beispielsweise auch nur zwei meiner fünf Finger, um auf dem Clavier die Octave zu greifen, wiederum zwei, etwa um eine Prise Schnupftabak zu nehmen, deren viere, um einen Accord anzuschlagen. — Wenn aber ein Discord auszugleichen ist, dann versetze ich (natürlich im figürlichen Sinne) alle fünf Angriffshebel des Atoms „Hand“ in Function, und erstrebe damit so kräftige Wirkung, dass dem Betreffenden die Lust vergeht, weiter darüber zu philosophiren, ob etwa einer der Angriffspunkte dabei schlummerte oder nicht.

Um den Vergleich der fünf Angriffspunkte eines fünfwerthigen Elementes mit den fünf Angriffshebeln der Hand, welcher sich noch viel weiter ausspinnen lässt, vorläufig zu Ende zu führen, so sei bemerkt, dass ich dieselbe eben so wohl gebrauchen kann, um Jemandem, welcher etwa eine Dummheit gemacht hat, mein Mitleiden drastisch auszudrücken. Ich falte dann die Hände und bilde so das inoffensive Molekül „Hand“. — Letztere Action darf indessen nicht die Regel bilden; sie wird, zu häufig angewendet, als Ausfluss von Schwäche angesehen und gemissbraucht.

Lossen fährt in obiger Note weiter fort mit folgenden Worten: „Dem entspricht auch Kolbe's eigene Meinung, wenn er sagt: „„Jedes Element hat eine bestimmte höchste Sättigungscapacität““ (Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 57).[1]) „Diese höchste nennt eben Kekulé *die* Va-

[1]) Ich habe das nicht jetzt erst in meinem kurzen Lehrbuche ausgesprochen, sondern habe schon vor 27 Jahren (1854) in meinem ausführlichen Lehrbuche der organischen Chemie Bd. I, S. 23 ff. darauf hingewiesen. — Aus eben diesem Lehrbuche könnte Hr. Lossen und könnten auch andere moderne Chemiker, wenn sie sich die Mühe geben wollten, darin zu studiren, Vieles lernen.

lenz des Elementes, und da jedes Element doch nur *eine* höchste Sättigungscapacität haben kann, so glaubt Kolbe selber an das Dogma von der constanten Valenz der elementaren Atome in Kekulé's Sinne.“

Ich habe selten in so wenigen Worten so viel Unwahrheit und sophistische Entstellung des Thatsächlichen ausgesprochen gelesen.

Es ist nicht wahr, und Lossen muss wissen, dass er Unwahres sagt, wenn er ausspricht, Kekulé nenne die höchste Sättigungscapacität des Elementes *die* Valenz desselben.

Die höchste Sättigungscapacität des Schwefels ist, den herrschenden Vorstellungen gemäss, sechs — in der Schwefelsäure und den organischen Sulfonsäuren —, die höchste Sättigungscapacität des Jods ist sieben — in der Ueberjodsäure.

Kekulé hat Jahre lang (wie er jetzt darüber denkt, hat er meines Wissens noch nicht ausgesprochen) den Schwefel als constant zweiwerthiges, das Jod, um bei diesen zwei Beispielen stehen zu bleiben, als constant einwerthiges Element verfochten, und bekanntlich sind von ihm und Anderen die wunderbarsten Kunststückchen gemacht, um den Schwefel auch in der schwefligen Säure und in der Schwefelsäure als zweiwerthiges Element, ferner um das Jod auch in der Ueberjodsäure auf dem geduldigen Papiere als einwerthiges Element erscheinen zu lassen. Wer erinnert sich nicht des curiosen Bildes, welches angefertigt worden ist, um die Zusammensetzungsweise der Ueberjodsäure anschaulich zu machen:

J—O—O—O—OH,

und damit das Dogma von der Einwerthigkeit des Jods aufrecht zu erhalten? welches Bild so lebhaft an das von Münchhausen's bekanntem Entenfang erinnert.

Und nun soll, nach Lossen, Kekulé auf ein Mal unter *die* Valenz nicht blos die constante Valenz, sondern zu-

gleich die höchste Sättigungscapacität eines Elementes verstanden haben!

Ich erblicke in dieser Intention Lossen's, mit sophistischer Verdrehung des Thatsächlichen der chemischen Welt zu insinuiren, dass ich selbst an Kekulé's Dogma von der constanten Valenz der elementaren Atome glaube — gegen welche Fiction, als jeglicher exacten Basis entbehrend, von Anfang an bis auf den heutigen Tag ich entschieden Front gemacht habe — einen verunglückten Versuch, zu Gunsten Kekulé's auf meine Kosten die Wahrheit zu entstellen.

Herr Lossen darf sich über die derbe Abfertigung nicht beklagen, welche ihm von mir, als im Falle der Nothwehr befindlich, auf diesen Blättern zu Theil wird. In solchem Falle ist es nicht allein erlaubt, sondern geboten, von dem die Feder ergreifenden Atome „Hand" den Handschuh abzustreifen.

Lossen beehrt mich S. 331—333 seiner Abhandlung mit einer weiteren Bemerkung; er sagt S. 332: „Die Vorstellung, welche Kolbe sich von der Wechselwirkung der Atome macht, würde aus seinen Darlegungen nur dann vollständig ersichtlich sein, wenn er sagte, wie er sich die Anziehungspunkte, welche die Atome besitzen, vorstellt"!! —[1])

Ich will das Herrn Lossen kundgeben, und ihm mit Hindeutung auf den dritten Theil der Eingangs citirten Predigt sagen: „davon weiss ich eben so wenig, wie Herr

[1]) Diese Zumuthung bestätigt, was schon Rau (dies. Journ. [2] 20, 221 Anm.) mit anderen Worten gesagt hat, dass nämlich die modernen Chemiker mich zu sich herabziehen, und ihre abgetragenen Kleider, über deren Geschmacklosigkeit ich mich seiner Zeit lustig gemacht habe (dahin gehört auch die Fiction von der constanten Valenz), gern mir aufhängen möchten, wenn sie anfangen, sich selbst derselben zu schämen. — Es soll mich nicht wundern, wenn man in einigen Jahren versucht, mir auch vom famosen Benzolring die Vaterschaft zuzuschieben.

Lossen selbst und wie irgend ein anderer Chemiker.“

Er möge sich ferner gesagt sein lassen, dass ich mit solchen naturphilosophischen Problemen, als Zeit vergeudenden Spielereien, mich eben so wenig befasse, wie etwa mit Erörterung der bekannten Frage: wie viele Engel auf einer Nadelspitze stehen können.

Ich erkenne jetzt erst, wie unvorsichtig ich vorhin gehandelt habe, als ich ein fünfwerthiges Element mit der menschlichen Hand verglich, wie leicht ich dadurch Gefahr laufe, von Herrn Lossen beim Wort genommen zu werden, der darin die Antwort auf seine Frage erblicken kann, wie ich mir die Anziehungspunkte der Atome vorstelle. Das veranlasst mich nachträglich zu der ausdrücklichen Versicherung, dass ich mir diese Anziehungspunkte nicht mit beweglichen Fingern versehen denke!

In meinem kurzen Lehrbuche der anorganischen Chemie hatte ich S. 59 in einer Note, gelegentlich, der Möglichkeit gedacht, dass die Atome mehrwerthiger Elemente, durch Vereinigung mit einander, verschiedene Moleküle erzeugen können, dadurch nämlich, dass diese Atome bei Bildung eines Moleküls mit allen Angriffspunkten ihrer chemischen Verwandtschaft, oder nur mit einem Theile derselben in Wechselwirkung treten, und dass hierdurch vielleicht die Verschiedenheiten der beiden Modificationen des Phosphors und der drei Modificationen des Kohlenstoffs Erklärung erhalten.

Auch diese von mir eben nur flüchtig hingeworfene Idee, der ich selbst vorerst wenig Werth beilege, so lange nicht Thatsachen sie unterstützen, wird von Lossen S. 347 seiner Abhandlung bemängelt und bekrittelt. Ich gebe ihm dieselbe, wenn sie ihm nicht gefällt, gern vollständig preis, erwarte auch nicht von ihm, dass er sie widerlege oder Anderes, Besseres an die Stelle setze.

Lossen sagt endlich noch S. 357: „Wenn ich nicht irre, war Butlerow der erste, welcher die Sechswerthigkeit

des Schwefels aus der Verbindung SO_3 abgeleitet hat" (das heisst doch: der erste, welcher den Schwefel in der Schwefelsäure als sechswerthiges Element erkannt hat?). „Ihm folgte bald Erlenmeyer, und heut zu Tage theilen Butlerow's Anschauung viele Chemiker, u. a. Kolbe etc."

Ich traute meinen Augen nicht, als ich dieses las; jener Satz liefert einen neuen, handgreiflichen Beweis von der Unwissenheit der Chemiker, welche ihre Kenntnisse von der Entwickelung der Chemie aus den Lehrbüchern von Kekulé, Butlerow und denen ähnlichen Schlages oder aus den historischen Schriften von Wurtz schöpfen.

Weiter auf den meist unverständlichen Inhalt der unverständigen Abhandlung von Lossen hier einzugehen, darf man mir nicht zumuthen. Die Geschichte der Chemie wird, wenn sie überhaupt davon Notiz nimmt, darüber zu Gericht sitzen.

Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie;

von

H. Kolbe.

III.

(Fortsetzung der S. 379 abgebrochenen Abhandlung.)

Welch reichliche Früchte das Festhalten an den von Berzelius vorgezeichneten, exact wissenschaftlichen Principien mir eingetragen hat, davon zeugen die Ergebnisse der in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern ausgeführten Untersuchungen, über welche ich nachstehend, zunächst bis zum Jahre 1865, eine kurze Uebersicht gebe.

Ich unterlasse nicht, dazu ausdrücklich zu bemerken, dass mir bei diesen Arbeiten das ernstliche Bemühen wesentlich zu Hülfe gekommen ist, die Erklärungen gewonnener Thatsachen nicht durch vorgefasste Meinungen beeinflussen zu lassen, und die aus naturphilosophischen Abstractionen entsprungenen Dogmen stets als chemisches Unkraut anzusehen und zu behandeln.

Die nüchterne, unbefangene Beurtheilung der von Gerland (vergl. S. 321) entdeckten Umwandlung der Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure lehrte mich, wie S. 321 dargelegt ist, die Constitution der Glycolsäure und ihre Beziehungen zum Glycocoll, sodann die Zusammensetzungsweise der Milchsäure richtig zu interpretiren. Dass Wurtz und Kekulé für eben diese Interpretation kein Verständniss hatten, daran trug zunächst ihre, solchen Betrachtungen überhaupt unzugängliche Typentheorie die Schuld, sodann die vorgefasste Meinung, dass Hydroxyl des doppelten Austausches nicht fähig und daher nicht als Radikal anzusehen sei. Die Autorität von Laurent, welcher diese Meinung in die Welt gesetzt hat, wog Kekulé so schwer, dass er sich des eigenen Urtheils darüber begab, und an Laurent's Dogma

auch dann noch festhielt, als experimentell längst bewiesen war, dass das Hydroxyl in der Glycolsäure und Milchsäure des doppelten Austausches gegen Wasserstoff, Chlor u. a. eben so fähig ist, wie das Chlor der Chloressigsäure etc.

Was Laurent einst der Radikaltheorie höhnend entgegenwarf, dass die consequente Durchführung derselben nöthige, sein Eurhizène, wie er das Hydroxyl HO nannte (Comptes rendus des traveaux de Chimie par Laurent und Gerhardt 1850, S. 250 ff.), als Radikal anzunehmen, ist längst zur Wahrheit geworden, und wird heute wohl auch von Kekulé nicht mehr beanstandet.

In der 1859 erschienenen ersten Lieferung seines Lehrbuchs der organischen Chemie sagt Kekulé Bd. I, S. 144: „Auch eine Anzahl anderer Metamorphosen, welche nicht wohl als doppelter Austausch (muss heissen: als Folge doppelten Austausches! H. K.) angesehen werden können, lassen dieselbe Auffassung zu etc.“ und fügt die Note hinzu: „Es sei denn, dass man die Gruppen: HΘ (Wasserstoffsuperoxyd) und KΘ (Kaliumhyperoxyd) als Radikale, und zwar als des doppelten Austausches fähige Radikale, ansehen will; eine Ansicht, die von Laurent öfters ironisch vorgeschlagen und als einfache Consequenz empfohlen (empfohlen? H. K.) wurde; aber in diesem Sinne wenigstens niemals Beifall fand.“

Als Kekulé dieses niederschrieb, erinnerte er sich wahrscheinlich nicht der von Gerland aufgedeckten Beziehungen der Amidobenzoësäure und Oxybenzoësäure; aber auch mehrere Jahre später, nachdem ihm der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen Glycolsäure, Monochloressigsäure und Amidoessigsäure, so wie der Milchsäure und Chlorpropionsäure längst bekannt war, konnte er sich von der, durch Laurent ihm eingeimpften, vorgefassten Meinung nicht frei machen. Es fehlte ihm auch da noch, wie S. 736 des ersten Bandes seines Lehrbuches ausweist, das Verständniss für die Bedeutung der Vorstellung, dass Hydroxyl in der Glycolsäure als Bestandtheil des Acetylradikals ähnlich fungirt, wie ein Wasserstoffatom in der Essigsäure und wie das Chloratom in der Monochloressigsäure.

Bei dieser Gelegenheit muss ich noch gegen eine Aeusserung Kekulé's remonstriren, welche sich ebenfalls auf S. 736 des nämlichen Bandes seines Lehrbuchs findet. Kekulé sagt dort, es seien von mir „solche Formeln", nämlich diejenigen, durch welche ich meiner Vorstellung von der chemischen Constitution der Milchsäure und des Alanins als Oxypropionsäure und Amidopropionsäure einen symbolischen Ausdruck gebe, „vorgeschlagen" und „als besonders zweckmässig empfohlen worden."

Ich erwiedere darauf, dass ich mit chemischen Formeln niemals Handel getrieben, solche jemals weder vorgeschlagen, noch auch als zweckmässig empfohlen, überhaupt nicht zur Auswahl auf Lager habe. Für mich hat die rationelle Formel einen anderen Werth und ganz andere Bedeutung, wie für Kekulé; mir gilt dieselbe als symbolischer Ausdruck eines präcisen chemischen Gedankens, und zwar von der Vorstellung, welche ich mir über die chemische Constitution, die rationelle Zusammensetzung, der betreffenden Verbindung mache. Das Wort „rationelle Zusammensetzung" hat für mich dieselbe Bedeutung, in welcher es von Berzelius gebraucht ist, nicht aber den Sinn, welchen die modernen Chemiker, nach der hauptsächlich von Kekulé vorgenommenen Corrumpirung des Begriffs, damit verbinden.

Ich komme nach dieser kurzen Abschweifung auf mein Vorhaben zurück, durch eine Reihe von Beispielen darzuthun, zu welch' günstigen Erfolgen das Festhalten an exact wissenschaftlichen Principien und möglichstes Emancipiren von vorgefassten Meinungen mich geführt hat.

Die über die chemische Constitution einer Reihe von organischen Verbindungen, speciell der Oxybenzoësäure, gewonnenen Vorstellungen machten es mir schon 1859 (L. A. 112, 241) möglich, auszusprechen, dass die unter dem Namen „Isäthionsäure" bekannte Verbindung nichts anderes sei, als die der Oxyäthylcarbonsäure (Milchsäure) correspondirende Sulfonsäure, nämlich Oxyäthylsulfonsäure, dass das Taurin Amidoäthylsulfonsäure sei, und dass letztere zu der Isäthionsäure in der nämlichen Beziehung stehe, wie das

Alanin (Amidoäthylcarbonsäure) zur Milchsäure. Diese Vorstellung erhielt bald nachher, 1862, L. A. 122, 33 experimentelle Bestätigung, nachdem mir inzwischen 1860 (L. A. 113, 220) die Rückbildung des Alanins aus der Milchsäure gelungen war.

Als Griess 1860 in meinem Laboratorium die Diazoverbindungen entdeckte, war es wiederum die Befolgung der Grundsätze exact chemischer Forschung, welche ihn die einfachste Erklärung von der chemischen Constitution dieser Körperklasse schnell finden liess.

Dieselben Principien waren es, welche 1860 (L. A. 113, 125) Lautemann und mir die Richtung anzeigten, welcher nachgehend wir die Synthese der Salicylsäure aus Carbolsäure, Natrium und Kohlensäure entdeckten, und sie als einbasische Säure erkannten.

Eben dieselben machten es mir möglich, schon 1857 (s. mein Lehrbuch der organischen Chemie Bd. 1, S. 567 ff.) die chemische Constitution des Aethylalkohols, Aldehyds, Acetons und ihre Beziehungen zur Essigsäure, weiterhin auch zur Kohlensäure zu verstehen, sogar schon die Existenz secundärer Alkohole vorauszusagen, und gaben mir 1858 (mein Lehrbuch Bd. 1, S. 748 ff.) den Schlüssel zur Erkennung und Feststellung der chemischen Constitution der Di- und Tricarbonsäuren, speciell der Bernsteinsäure und ihrer Homologen, so wie der entsprechenden mehrbasischen Sulfonsäuren und Carbosulfonsäuren.

Folgende Stelle aus meinem Lehrbuche (1858, Bd. 1, 748) erachte ich für wichtig genug, dieselbe hier wiederzugeben, weil sie darthut, dass ich zu jener Erkenntniss nicht etwa durch Zufall, sondern durch Befolgung für richtig erkannter Principien gekommen bin. Dieselbe lautet:

„Ich bin der Ansicht, dass die entwickelten Principien
„noch auf eine andere Classe bekannter organischer
„Säuren anzuwenden sind, nämlich die Bernsteinsäure
„nebst den homologen und analogen zweibasischen Säuren.
„Ich vermuthe, dass die Bernsteinsäure zur Propionsäure
„in der nämlichen Beziehung steht, wie die Disulfäthol-
„säure zur Aethylschwefelsäure, mit anderen Worten,

„dass sie von 2 At. der zweibasischen Kohlensäure de-
„rivirt, und zwar an Stelle von 2 At. Sauerstoff 1 At.
„des zweiatomigen Aethylens enthält. Diese Ansicht
„spricht sich in der rationellen Formel der Bernsteinsäure:

„$2\,HO\,.\,(C_4H_4)''(C_2O_2)_2O_2$ oder $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$

„aus etc.“

Diese und manche andere Vorstellungen von der Constitution verwandter chemischer Verbindungen finden sich ausführlich (1860, L. A. 113, 293) in meiner Abhandlung: „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage etc.“ dargelegt.

Jene Principien liessen R. Schmitt (1860, L. A. 114, 106) die Aepfelsäure und Weinsäure als Oxybernsteinsäuren nicht nur erkennen, sondern diese Vorstellung auch experimentell bestätigen, sodann die Vermuthung aussprechen, dass die Salicylsäure, Oxysalicylsäure und Gallussäure in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen, wie jene, was bald darauf durch Lautemann's Versuche (1861, L. A. 120, 299) ausser Zweifel gestellt wurde.

Demselben Boden entsprangen die Arbeiten von C. Vogt über Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl (1861, L. A. 119, S. 142), — von W. Kalle über benzylschweflige Säure und Benzyl-Aethyl-Aceton (1861, L. A. 119, 153 und 165); — die von R. Schmitt und mir ausgeführte Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure (1861, L. A. 119, 251); — die derselben sich anreihende Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure, welche 1868 Drechsel gelang (Zeitschrift für Chemie 11, 120); — meine Erkennung der chemischen Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure (1862, L. A. 121, 232); — Volhard's Darstellung des Sarkosins aus Monochloressigsäure (1862, L. A. 123, 261); — Lautemann's Umwandlung der Pikrinsäure in Pikrammoniumverbindungen (1863, L. A. 125, 1); — meine Abhandlung „über die chemische Constitution des aus Aceton durch nascirenden Wasserstoff erzeugten Alkohols“ (1862, Zeitschrift für Chemie 5, 687), welcher sich meine späteren

Abhandlungen „über die secundären Alkohole“ (1864, L. A. 132, 102) und „Prognose neuer Alkohole und Aldehyde“ (1866, Zeitschrift für Chemie 9, 118) anschliessen; — weiterhin meine Arbeit über „Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren“ (1864, L. A. 131, 348); — Herrmann's Umwandlung der Benzoësäure durch nascirenden Wasserstoff in Benzoë-Alkohol und Benzoleïnsäure“ [1]), — sodann v. Oefele's

[1]) Ich hatte die ersten Ergebnisse der später von Herrmann fortgesetzten Versuche über Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen (Benzoësäure und Salicylsäure) zu Anfang des Jahres 1861 an Liebig brieflich mitgetheilt; derselbe hat diese briefliche Mittheilung am 3. April 1861 in Bd. 118, S. 122 seiner Annalen veröffentlicht. Sie beginnt mit den Worten: „Seit Kurzem bin ich mit einer neuen Versuchsreihe beschäftigt, welche recht interessante Resultate zu geben verspricht. Dieselbe bezweckt die directe Einführung von Wasserstoff in wasserstoffarme organische Verbindungen etc.“

Zinin hatte kurze Zeit zuvor im Bulletin der Petersburger Akademie d. W. eine bei Abfassung jener brieflichen Mittheilung mir noch unbekannte Arbeit über Umwandlung von Benzil in Benzoïn mittelst Zink und Salzsäure veröffentlicht. — In Sorge, dass ich ihm an dieser kleinen Beobachtung die Priorität streitig machen möchte, und, wie es scheint, beunruhigt durch die Eingangs meiner brieflichen Mittheilung stehenden Worte: „Neue Versuchsreihe“ hat Zinin sich bemüssigt gesehen, in einem Aufsatze (L. A. 119, 179) über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, seine Priorität, noch dazu auf Kosten der Wahrheit zu reclamiren. Die zu seinen Gunsten versuchte Entstellung der Wahrheit liegt darin, dass er S. 180 behauptet, in meiner brieflichen Mittheilung sei kein concreter Fall von einer directen Einführung von Wasserstoff in wasserstoffarme organische Verbindungen etc. angeführt. —

Er hat übrigens ganz Recht, wenn er auf derselben Seite hervorhebt, dass weder die Idee, noch das Factum einer solchen Einführung des Wasserstoffs neu sei.

Offenbar hat ihn das von mir gebrauchte Wort „neu“ irritirt. — Zinin ist, wie ich höre, todt. Wenn er noch lebte, würde ich ihm jetzt, wo die Sache einmal zur Sprache kommt, — ich habe damals, als er jene Reclamation schrieb, meiner Feder die Dinte nicht dazu gegönnt — die Erklärung geben, dass das verkannte Wort „neu“ in meiner brieflichen Mittheilung nicht den Sinn hatte und nicht die Meinung involviren konnte, ich wolle einen in der Wissenschaft noch nicht betretenen, neuen Weg einschlagen, sondern dass ich Liebig,

wichtige Arbeiten über „eine neue Classe organischer Schwefelverbindungen“ und „über Diäthylsulfon“ (1864, L. A. 132, 82 und 86).

Ich unterlasse es, die während der letzten 15 Jahre von mir und meinen Schülern ausgeführten Arbeiten, welche dieselben exact wissenschaftlichen Principien zur Grundlage haben, wie die früheren, und welche die Richtigkeit dieser Principien ferner documentirten, einzeln aufzuzählen, zumal anzunehmen ist, dass diese den heutigen Chemikern bekannter sind, als jene. Nur auf einige wenige will ich hinweisen, mit welchen neue Gesichtspunkte für die chemische Forschung gewonnen sind.

Zu diesen gehört: die schöne Arbeit von A. Saytzeff (1866, L. A. 139, 354) „über eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen,“ welche durch eine spätere Arbeit von O. Beckmann (1878, dies. Journ. [2] 17, 439) „über die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen“ vervollständigt ist; — meine Abhandlung über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe (1868, das chemische Laboratorium der Universität Leipzig, und die seit 1866 darin ausgeführten Untersuchungen, S. 152);

---

dem ich damals über meine Arbeiten häufig berichtete, nur hatte mittheilen wollen, ich habe (mit vorläufiger Unterbrechung früherer Versuche) eben eine andere Versuchsreihe begonnen.

In diesem und keinem anderen Sinne war das Wort „neu“ gebraucht, welches erst Zinin und das Jahr darauf, 1862, zum Ueberfluss auch noch Kekulé in Motion gesetzt hat. Letzterer, im Supplement II zu Liebig's Annalen, S. 109, Zinin's sog. Priorität unter seinen Schutz stellend, hat das Gewicht seines Ausspruchs noch durch folgende Worte erhöhen zu müssen gemeint: „Dagegen glaube ich andererseits, die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass Kolbe seine „„neue Versuchsreihe....““ damals noch nicht begonnen hatte.“

Woraus Kekulé diese Vermuthung schöpft, ist mir unerfindlich. Ich will ihm heute sagen, dass ich, wie ich meinem Notizbuch aus jener Zeit entnehme, die incriminirten Versuche Ende 1860 begonnen habe.

Wie arm an chemischen Ideen sind doch die Chemiker, denen bei ihren Versuchen die Leitung durch exact wissenschaftliche Principien fehlt! Würden sonst wohl Zinin und Kekulé solch' gegenstandslose Reclamationen in einer so geringfügigen Sache erhoben haben?

— die Abhandlung über die chemische Constitution der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen (1870, dies. Journ. [2] 2, 386); — meine Bemerkungen zu Wurtz's Abhandlung „über einen Aldehydalkohol" (1872, dies. Journ. [2] 5, 465); — die Untersuchung von Fr. Krüger: „Ueber Isomerieen bei organischen Sulfinverbindungen (1876, dies. Journ. [2] 14, 193).

Mit Beginn des siebenten Jahrzehnts, also vor nunmehr 20 Jahren, begann bei Kekulé und denen, welche seinen Aussprüchen blindlings zu folgen gewöhnt waren, ein seltsamer Umschwung der Ansichten. Kekulé fühlte instinctiv, dass er bei längerem Festhalten an der sterilen Typentheorie den Boden unter sich verlor, dass er Gefahr lief, zu sehr in's Hintertreffen zu kommen, wenn er nicht auch wenigstens den Versuch machte, die sich mehr und mehr häufenden Ergebnisse solider chemischer Untersuchungen zu interpretiren, insbesondere den Ursachen der immer zahlreicher werdenden Fälle von Isomerie nachzuspüren. Derselbe hatte dazu specielle Veranlassung durch seine gediegene Experimentaluntersuchung über Fumarsäure und Maleïnsäure und ihre Beziehungen zur Bernsteinsäure, so wie über die homologen Säuren: Itakonsäure etc.

Ich nenne diese Arbeiten gediegen, — es ist das Beste, was Kekulé je geleistet hat —, so weit es sich um den experimentellen Theil derselben handelt. Die von ihm daran geknüpften theoretischen Betrachtungen und sein Versuch, jene höchst interessanten Isomerien zu erklären, sind völlig verunglückt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Kekulé durch langjähriges Spielen mit einfachen und gemischten Typen unvermögend geworden war und bis auf den heutigen Tag geblieben ist, sich von den formalen, grob sinnlichen Anschauungen frei zu machen, und den Inhalt der Chemie mit geistigem Auge zu erfassen.

Kekulé hat heute noch kein Verständniss für den einen Grundgedanken der Chemie, dass nämlich die organischen Verbindungen auf die anorganischen zurückzuführen sind, und aus diesen durch meist einfache Substitutionspro-

cesse hervorgegangen gedacht werden müssen. — Merkwürdig, dass die, welche der sog. Substitutionstheorie, so lange sie in Dumas' Händen Carricatur war, zujauchsten, von da an, wo sie sich in einfaches, solides Gewand kleidete, sich von ihr abwandten, und eitlen Phantomen nachjagten.

Ein solches Phantom war die Typentheorie und ist die jetzt auch auf die Neige gehende Structurchemie mit dem schwindelhaften Benzolring etc.

Kekulé schliesst seine Abhandlungen: „Untersuchungen über organische Säuren" im zweiten Supplementbande der Annalen der Chemie S. 111 ff. (1862) mit theoretischen „Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie," welche ich hier mit Commentaren wörtlich wiedergebe, um den sie studirenden Leser in den Stand zu setzen, sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob und in welchem Maasse Kekulé für den behandelten Gegenstand Verständniss hat, und wie weit seine Darlegungen klar gedacht und logisch ausgesprochen sind.

Kekulé bedient sich, nebenbei bemerkt, mit Vorliebe einer Anzahl von Worten und Redewendungen, welche, in allen seinen Schriften sich wiederholend und meist unrichtig angebracht, dazu bestimmt zu sein scheinen, den Mangel an Schärfe des Denkens zu verbergen. Auch in diesen „Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie" ist davon ausgiebiger Gebrauch gemacht.

Wo es sich um eine Beweisführung oder eine strikte Deduction handelt, die er nicht zu geben vermag, oder welche ihm unbequem ist, hilft ihm die Redewendung aus: Man sieht leicht; man sieht ein; es ist leicht einzusehen; es ist einleuchtend u. s. w. Deductionen dieser Art finden sich im letzten, nicht ganz zwei Blätter füllenden Theile seiner „Betrachtungen" nicht seltener als sechs Male. — Ein anderes beliebtes Gewohnheitswort Kekulé's ist: gewisser Maassen. Es kommt auf S. 115 drei Male vor. Noch ein Lieblingswort, wovon Kekulé merkwürdiger Weise gerade in dieser Abhandlung nur zwei Male Gebrauch gemacht hat, welches aber, besonders in seinem

Lehrbuche, unzählige Male und meist an unpassender Stelle vorkommt, ist das Adjectivum: gewisser, gewisse, gewisses. — Auch hier, S. 116, hat das Wort keinen rechten Sinn. Das eine Mal spricht Kekulé von Ansichten, welche von der Existenz der verschiedenen Modificationen der Weinsäure eine gewisse Rechenschaft geben, das andere Mal von isomerischen Modificationen, bei denen eine gewisse Verschiedenheit der Anordnung der Atome stattfindet.

In folgender Wiedergabe jener „Betrachtungen" habe ich die eben genannten Gewohnheitsausdrücke mit gesperrter Schrift setzen lassen, um dem Leser das Auffinden derselben zu erleichtern.

Kekulé beginnt (S. 113) den theoretisirenden Theil seiner Abhandlung mit folgenden Sätzen:

„Die Bernsteinsäure und die mit ihr homologe Brenz-
„weinsäure können nach den Ansichten über die Atomig-
„keit der Elemente, die ich vor längerer Zeit mitgetheilt
„habe, als geschlossene Moleküle betrachtet werden; das
„heisst, alle Verwandtschaftseinheiten der das Molekül
„zusammensetzenden Atome sind durch andere Atome
„gesättigt."

Kekulé sagt nicht, wo er seine Ansichten über die Atomigkeit der Elemente mitgetheilt hat, noch worin diese Ansichten bestehen. Die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in einfachst durchsichtigem Gewande verdanken wir, wie oben ausführlich dargelegt ist, Frankland; ich vermuthe, dass, wenn Kekulé von seinen Ansichten über die Atomigkeit der Elemente spricht, er dabei die Corrumpirung der Frankland'schen Lehre durch seine Erfindung der constanten Valenz im Sinne hat.

„Beide Säuren enthalten zwei Atome durch Radikale
„vertretbaren Wasserstoffs, weil (welche Logik! H. K.)
„zwei Atome Wasserstoff nur durch Vermittelung des
„Sauerstoffs mit der Kohlenstoffgruppe vereinigt sind."

Nicht nur die Logik, sondern die ganze Auffassung ist erstaunlich. Was heisst Kohlenstoffgruppe? Man muss es errathen. Wenn man von den ein Molekül Bernsteinsäure zusammensetzenden Elementen: $C_4H_6O_4$ zwei Atome Wasser-

stoff und zwei Atome Sauerstoff abzieht, so bleibt ein Rest von der Zusammensetznng: $C_4H_4O_2$. Das muss Kekulé's Kohlenstoffgruppe sein! — Es ist bezeichnend für die noch 1862 bei Kekulé herrschende unklare Vorstellung von der Zusammensetzungsweise der Bernsteinsäure, dass er für jenen Rest: $C_4H_4O_2$, um mich hier noch einmal dieses von Gerhardt statt „Radikal" mit Vorliebe gebrauchten, hässlichen, an einen Rest abgestandenen Weines erinnernden Ausdrucks zu bedienen, keine andere Bezeichnung hat, als: „Kohlenstoffgruppe", unter welcher man sich alles Mögliche denken kann. — Es bestätigt sich das Wort: „wo Begriffe fehlen, stellt ein Wort sich ein."

Jener ganz unverständliche Satz: „Beide Säuren enthalten zwei Atome vertretbaren Wasserstoffs, weil zwei Atome Wasserstoff nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit der Kohlenstoffgruppe vereinigt sind" würde Sinn haben und Jedermann verständlich sein, wenn er etwa so gefasst wäre: Beide Säuren enthalten zwei Atome durch Radikale vertretbaren Wasserstoffs; es sind dies die zwei Wasserstoffatome, welche durch zwei Atome Sauerstoff mit dem Succinyl (in der Bernsteinsäure):

$$C_4H_4O_2 = C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases},$$

resp. mit dem entsprechenden Radikal der Brenzweinsäure copulirt gedacht werden. — Kekulé fährt fort:

„Diese beiden durch Radikale vertretbaren (typischen) „Wasserstoffatome werden leicht durch Metalle ersetzt, „weil ausser den zwei Atomen typischen, d. h. nur durch „die eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten mit dem „Kohlenstoff verbundenen, Sauerstoffs noch zwei weitere „Atome Sauerstoff vorhanden sind, die durch beide Ver„wandtschaftseinheiten an den Kohlenstoff (an welchen? es sind vier Atome davon vorhanden. H. K.) gebunden „sind, die also in der Ausdrucksweise der Typentheorie „dem Radikal angehören."

Dieser Passus ist noch viel unverständlicher, als der vorhergehende. Wie sind die Worte zu verstehen: die bei-

den durch Radikale vertretbaren Wasserstoffatome werden leicht durch Metalle ersetzt. Sind denn Metalle keine Radikale?

Und nun kommt die noch unverständlichere Argumentation: die beiden typischen Wasserstoffatome werden leicht durch Metalle ersetzt, weil ausser den zwei typischen Sauerstoffatomen noch zwei andere vorhanden sind, welche dem Succinyl- etc. Radikal angehören. Will Kekulé damit etwa sagen, wenn diese beiden, dem Radikal angehörenden Sauerstoffatome der Verbindung fehlten, so würden die zwei typischen Wasserstoffatome nicht durch Metalle ersetzbar sein? Schwerlich! denn nicht nur die Essigsäure, deren Acetylradikal ein Atom Sauerstoff besitzt, sondern auch der Aethylalkohol, die Carbolsäure u. A., deren Radikale keinen Sauerstoff enthalten, gestatten den Austausch des typischen Wasserstoffs auch durch Metalle.

Und was bedeuten die Worte: Sauerstoffatome, die in der Ausdrucksweise der Typentheorie dem Radikal angehören? Die Typentheoretiker haben lange Zeit nichts von Radikalen wissen wollen, sie geradezu perhorrescirt; das Wort Radikal war bei ihnen anfangs so verpönt, dass sie absichtlich und grundsätzlich vermieden, es zu gebrauchen, und statt seiner sich der Worte „Rest", „Gruppe" bedienten. Erst später sah man sich gezwungen, das Vorhandensein von Radikalen nicht nur zuzugestehen, sondern sie auch in die typischen Formeln einzufügen; und nun geberdet sich Kekulé so, als sei es die Typentheorie, durch welche die Wahrheit gewonnen sei, dass in den Sauerstoffsäuren, wenigstens der Mehrzahl derselben, ein Theil des Sauerstoffs dem Radikal angehöre. — Das ist wieder historische Fälschung! — Kekulé fährt fort:

„Wenn man diese beiden Wasserstoffatome in Abzug „bringt, wie dies die typischen Formeln:

$$\left.\begin{matrix} \Theta_4 H_4 \Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} \Theta_5 H_6 \Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$$

Bernsteinsäure

„schon thun, und wie es deutlicher noch aus der graphi-

„schen Darstellung hervorgeht, der ich mich an einem „anderen Orte mehrfach bedient habe, so sieht man „leicht, dass in der Bernsteinsäure noch vier, in der „Brenzweinsäure noch sechs Atome Wasserstoff vorhan„den sind."

Man sagt, zwei von sechs giebt vier, aber man sagt nicht, wenn man zwei von sechs subtrahirt, so sieht man leicht, dass vier übrig bleiben. Kekulé's beliebte Redewendung „man sieht leicht" ist hier, wie zumeist, übel angebracht. Kekulé fährt fort:

„Dieser in der Ausdrucksweise der Typentheorie dem „Radikal angehörige Wasserstoff" (diesmal ist es nicht der Sauerstoff, sondern der Wasserstoff, welcher nach der Ausdrucksweise der Typentheorie dem Radikal angehören soll. H. K.) „ist nach der Theorie der Atomig„keit der Elemente direct mit dem Kohlenstoff verbun„den, und zwar so, dass stets zwei Atome Wasserstoff „an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind."

Es ist mir nicht möglich, den Sinn hiervon zu verstehen, selbst nicht, ihn zu errathen. Wenn ich nicht wüsste, was die Bernsteinsäure ist, ich würde aus obiger Beschreibung, Deduction, Beweisführung, oder wie man die Plauderei sonst nennen mag, es sicher nicht lernen. — Eine wichtige Rolle spielt bei Kekulé seit Jahren seine angebliche „Theorie der Atomigkeit der Elemente". Was er damit meint, hat er meines Wissens nirgends ausgesprochen. Im Jahre 1862 war sie, wie er S. 116 der in Rede stehenden Abhandlung selbst sagt, noch nicht im Zusammenhange dargelegt. Ich erinnere mich nicht, irgendwo gelesen zu haben, dass das später geschehen ist.

Es muss eine Theorie von grosser Mächtigkeit und wunderbarer Tragweite sein, da sie im Stande sein soll, zu beweisen, nicht nur, dass die in dem Radikal der Bernsteinsäure vorhandenen Wasserstoffatome direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, sondern auch, dass von denselben stets zwei Atome an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind.

Das von Kekulé hier gebrauchte Wort „stets" ist geeignet, den Leser irre zu führen, ihn glauben zu machen,

solche Anlagerung könne viele Male sich wiederholen. Nun sind aber in jenem Radikal, welches Kekulé als die Kohlenstoffgruppe bezeichnet, überhaupt nur vier Atome Wasserstoff vorhanden, es kann also eine Anlagerung (wie er es nennt) von zwei Atomen Wasserstoff an das Kohlenstoffatom nur zwei Male geschehen. Kekulé sagt nun freilich nicht: „an das Kohlenstoffatom", sondern „an dasselbe Kohlenstoffatom". Das kann aber doch unmöglich heissen: an ein und dasselbe Kohlenstoffatom lagern sich einmal zwei Wasserstoffatome und dann noch einmal zwei Wasserstoffatome. Er hat offenbar sagen wollen, dass von den vier Kohlenstoffatomen des Radikals der Bernsteinsäure zwei, mit je zwei Atomen Wasserstoff verbunden gedacht werden müssen. — Kekulé fährt fort:

„Nimmt man nun an, dass in der einen oder anderen „dieser beiden normalen Säuren zwei solche Wasserstoff- „atome fehlen, so hat man einerseits die Zusammen- „setzung der Fumarsäure und der Maleïnsäure, anderer- „seits die Formel der Itakonsäure, Citrakonsäure und „Mesakonsäure. Da nun in der Bernsteinsäure zwei „Paare solcher an den Kohlenstoff gebundener Wasser- „stoffatome vorhanden sind, so **sieht man** die Möglichkeit „der Existenz zweier wasserstoffärmeren Säuren **ein**, je „nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoff- „paare fehlt."

Das klingt sehr schön und scheint durchaus plausibel, sind aber doch nur ohne Ueberlegung niedergeschriebene Worte. Wenn in der Bernsteinsäure das eine oder das andere der beiden Wasserstoffpaare fehlt, so resultiren nicht zwei wasserstoffärmere isomere Säuren, — nach Kekulé's Redeweise: man sieht die Möglichkeit der Existenz zweier wasserstoffärmerer Säuren nicht ein —, vielmehr sind die Produkte identisch. Hätte Kekulé, dem ja sonst die Formeln und der chemische Formalismus so schwer wiegen, an dieser Stelle seine Meinung durch ein paar chemische Formeln illustrirt, so würde der Irrthum, den der Leser durch Analyse und genaues Abwägen der unklaren Worte enträthseln muss, leicht offenbar geworden sein.

Solche Analyse scheint bisher nicht ausgeführt zu sein, sonst wäre Kekulé schon längst vorgehalten worden, dass er an jener Stelle mit Worten gespielt und den auf seine Worte Schwörenden Sand in die Augen gestreut hat.

Wenn Kekulé das Aethylen als Dimethylen und die Bernsteinsäure in diesem Sinne als Aethylendicarbonsäure auffasst, welche Ansicht sich in der Formel:

$$\begin{matrix} CH_2\,COOH \\ CH_2\,COOH \end{matrix}$$

ausspricht, und wenn man sich nun mit Kekulé weiter vorstellt, dass einmal dem einen, das andere Mal dem anderen Methylen ein Wasserstoffpaar entzogen wird, so lehrt der Augenschein, dass die Produkte identisch sind, man müsste denn annehmen, dass die beiden Methylene in der Verbindung verschiedene Functionen, verschiedene Bedeutung haben. Die Betrachtung der zwei Formeln, welche von der Zusammensetzung der Fumarsäure und Maleïnsäure, wie Kekulé sich dieselben zu denken scheint, symbolischen Ausdruck geben, nämlich:

$$\begin{matrix} C\;\;COOH \\ CH_2\,COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2\,COOH \\ C\;\;COOH \end{matrix}$$

lässt an der Identität beider keinen Zweifel.

Die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure wird, wenn man mit Kekulé im Radikal der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffpaare annimmt, leicht mit der Vorstellung erklärt, dass im einen Falle zwei Wasserstoffatome von einem der beiden Methylene sich ablösen, und dass im anderen Falle jedes der beiden Methylene ein Wasserstoffatom abgiebt, wie sich in folgenden zwei rationellen Formeln ausspricht:

$$\begin{matrix} C\;\;COOH \\ CH_2\,COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH\,COOH \\ CH\,COOH \end{matrix}.$$

In der ersteren Verbindung fungirt das Kohlenstoffatom des seiner beiden Wasserstoffatome beraubten Methylens als zweiwerthiges Element, was der Dogmatiker Kekulé als Erfinder der Lehre von der constanten Valenz natürlich nicht zugeben darf. Er spricht sich hierüber aus, wie folgt:

„.... An der Stelle des Moleküls, wo die beiden „Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftsein-„heiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an der „Stelle **gewissermassen** eine Lücke. Daraus erklärt sich „die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher solche ge-„**wissermassen** lückenhafte Substanzen sich durch Addition „mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen. Die freien „Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs haben ein „Bestreben, sich zu sättigen und so die Lücke auszufüllen. „— Man kann natürlich eben so gut annehmen, die Koh-„lenstoffatome seien an der Stelle **gewissermassen** zu-„sammengeschoben, so dass zwei Kohlenstoffatome sich „durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist „dies nur eine andere Form für denselben Gedanken."

Theoretische Betrachtungen dieser Art sind Kekulé so ungewohnt und fremd, dass er auch hier schon wieder sich festfährt. Er meint im letzten Satze, dass die zwei Kohlenstoffatome (natürlich die der beiden Methylene), nachdem das eine zwei Atome Wasserstoff verloren hat, durch je zwei Verwandtschaftseinheiten mit einander verbunden gedacht werden können, und dass dies nur eine andere Form für denselben Gedanken sei. Kekulé hat sich nicht klar gemacht, dass, wenn die zwei Kohlenstoffatome der Methylene, nachdem eins die zwei Wasserstoffatome abgegeben hat, durch je zwei Verwandtschaftseinheiten sich binden sollen, das eine Kohlenstoffatom, nämlich dasjenige, welches noch die zwei Atome Wasserstoff behalten hat, zu einem fünfwerthigen Elemente würde, wie folgendes Symbol: $\begin{matrix} C & COOH \\ \| & \\ CH_2 & COOH \end{matrix}$ ausweist, das andere, seines Wasserstoffs beraubte Kohlenstoffatom aber dreiwerthig fungiren würde.

Wie Kekulé sich das Zusammenschieben der Kohlenstoffatome denkt, ist eben so wenig fasslich, wie der Vorgang des **Aneinanderleimens** zweier Moleküle, wenn er sagt (Zeitschrift für Chemie 1864, Bd. 7, S. 692 und 693): „Auch kann es vorkommen, dass die Reaction nach dieser Annäherung stehen bleibt, dass, so zu sagen, die beiden Moleküle

sich aneinanderleimen etc."; oder wie die **Verkittung durch Kohlenstoffbindung**[1]) geschieht. — Kekulé fährt fort:

„Bringt man an diese freien Stellen Wasserstoff, so „sind alle Kohlenstoffatome im Innern des Moleküls an „dasselbe Element, an Wasserstoff, gebunden; **man sieht** „keinerlei Grund für die Existenz verschiedener Modifi- „cationen der so erhaltenen normalen Substanzen **ein.** „In der That kennt man bis jetzt nur Eine Bernstein- „säure" (die Isobernsteinsäure war damals noch nicht bekannt. H. K.).

„Setzt man dagegen an dieselben freien Stellen Brom, „so ist der Kohlenstoff im Innern des Moleküls zum „Theil an Wasserstoff, zum Theil an Brom gebunden; „und **es ist dann leicht einzusehen**, dass verschiedene „Modificationen solcher bromhaltigen Säuren existiren „müssen, je nachdem sich das Brom an der einen oder „anderen Stelle befindet. **Man sieht weiter leicht**, dass „aus jeder Modification einer wasserstoffärmeren Säure „sich durch Bromaddition" (Addition von Brom! H. K.) „eine ihr entsprechende Modification der bromhaltigen „Säure erzeugen muss. Man kann ferner voraussagen, „dass aus den verschiedenen Modificationen einer brom- „haltigen Säure durch Rückwärtssubstitution dieselbe nor- „male Säure entstehen wird."

Es ist leicht, wenn man eine Thatsache durch das Experiment aufgedeckt hat, nachträglich sich das Ansehen zu geben, als habe man dieselbe vorausgesehen. Kekulé hat jene Thatsache gewiss nicht vorausgesehen, sonst würde ihm die Auffindung derselben nicht besonders auffällig gewesen sein. Dass sie dies war, geht aus dem hervor, was er S. 112 seiner „Betrachtungen" sagt: „es ist besonders bemerkenswerth, dass die zwei Modificationen der Säure: $\Theta_4H_4\Theta_4$ dieselbe Bernsteinsäure erzeugen etc." — Er fährt S. 115 fort:

[1]) In den Annalen der Chemie **162**, 110 ist zu lesen: „Die für die Pflanze charakteristische Condensation, d. h. Verkittung durch Kohlenstoffbindung."

„Ich habe es aus mehrfachen Gründen, namentlich „um allgemein verständlich zu sein, vorgezogen, bei diesen „Betrachtungen alle sog. rationellen Formeln zu ver„meiden. **Es ist an sich einleuchtend**, dass diese und „ähnliche Ansichten, die sich aus der Theorie der Ato„migkeit der Elemente herleiten," (noch einmal diese räthselhafte Theorie der Atomigkeit! H. K.) „in der man„nigfaltigsten Weise durch Formeln ausgedrückt werden „können," (mit der Variationsrechnung, H. K.), wie dies „in ähnlichen Fällen in neuerer Zeit von vielen Chemikern, „wie mir scheint, nicht gerade zur Erleichterung des „Verständnisses, gethan worden ist.

Ich habe schon zuvor bemerkt, wie sehr es auffällt, dass Kekulé, welcher sonst nichts weniger als sparsam mit chemischen Formeln und Formelbildern ist, im vorliegenden Falle sich der Verdeutlichung seiner Hypothesen über die Zusammensetzungsweise der Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure durch Formeln fast ganz enthält, gerade in dem Falle, wo ein paar Formeln das Verständniss seiner so unverständlichen Worte wesentlich erleichtert haben würden. Kekulé fühlt das selbst und sucht sich deshalb zu entschuldigen. Er sagt, er habe dazu mehrere Gründe gehabt, besonders den, um allgemein verständlich zu sein.

Ich habe Grund, die Stichhaltigkeit dieses letzteren angeblichen Hauptgrundes zu bezweifeln, hege vielmehr den Glauben, er habe die Formeln diesmal bei Seite gelassen, um möglichst unverständlich zu bleiben. Hätte er seiner dunklen Auslassung über die Ursachen der Isomerien der Fumarsäure und Maleïnsäure chemische Formeln beigegeben, so würde ein Jeder die Unzulänglichkeit und Hinfälligkeit seiner Erklärung auf den ersten Blick erkannt haben.

Kekulé selbst fühlt sich auf diesem, ihm damals und auch jetzt noch neuem, ungewohnten Felde höchst unsicher, er hüllt deshalb seine unklaren Vorstellungen in das schwerer zu durchschauende Gewand unverständlicher Worte, mit einem Anstrich von Gelehrsamkeit, welche den blenden,

der sich nicht die Mühe giebt, durch Secirung derselben den schalen Inhalt blosszulegen. — Kekulé fährt weiter fort:

„Ich halte es sogar für geeignet, diese Betrachtungen, „obgleich sie einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig „sind, für den Augenblick nicht weiter auszudehnen, weil „ich mir nicht den Vorwurf zuziehen möchte, ich lasse „mich durch grundlose Hypothesen hinreissen; ein Vor- „wurf, der so lange für begründet gehalten werden könnte, „als die Theorie der Atomigkeit nicht im Zusammen- „hange dargelegt worden ist" (zum vierten Male kehrt hier die Theorie der Atomigkeit wieder, diesmal als Phantom, mit dem Bekenntniss, dass sie der chemischen Welt bis dahin noch nicht mitgetheilt worden sei. H. K.).

Kekulé's Erklärung, er wolle jene Betrachtungen nicht weiter ausdehnen, um sich nicht den Vorwurf zuzuziehen, er lasse sich allzuweit durch grundlose Hypothesen hinreissen, nimmt sich im Munde des Chemikers höchst sonderbar aus, welcher sonst nicht blöde und nicht ängstlich im Hypothesenmachen ist, welcher, ohne Scrupel zu fühlen, die Kohlenstoffatome zusammenschiebt, die Moleküle sich zusammenleimen, verkitten lässt, die Lagerung der Atome im Raume erkennt, dieselben im Moleküle schwingen sieht, den Benzolring gründet etc. etc. — Jene Erklärung bestätigt meine Vermuthung, dass er deshalb Bedenken trägt, seine Betrachtungen weiter auszudehnen, weil er fürchtet, sich dann noch mehr Blössen zu geben, als mit obigen Auslassungen über Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure schon geschehen ist. — Kekulé schliesst seine Betrachtungen mit folgendem langathmigen Satze:

„Ich will indessen jetzt schon beifügen, dass dieselben „Ansichten auch von der Existenz der verschiedenen Mo- „dificationen der Weinsäure eine gewisse Rechenschaft „geben; und dass man bei etwas weiterem Ausdehnen „dieser Ansichten sogar die Möglichkeit isomerer Modi- „ficationen einsieht, bei welchen die Stellung der Atome „im Moleküle so weit gleich ist, dass die chemischen „Eigenschaften dieselben sein müssen, bei denen aber

„dennoch eine gewisse Verschiedenheit der Anordnung
„der Atome stattfindet, aus welcher sich vielleicht später
„jene merkwürdigen Erscheinungen der Moleculardissym-
„metrie (sic! H. K.) werden erklären lassen, die gerade
„die Weinsäure in so auffallendem Maasse zeigt."

Hiermit schliessen Kekulé's bemerkenswerthe „Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie", wovon sich der Schlusssatz als Stilprobe dem Leser besonders empfiehlt.

Man hat mir vorgehalten, dass ich, wie es scheine, grundsätzlich Kekulé's theoretische Ansichten und Hypothesen verwerfe und verachte, und dass ich damit, was ich doch lieber nicht thun solle, mich gegen die Mehrzahl der Chemiker in Opposition stelle, welche sich gewöhnt haben, Kekulé's Aussprüche als Orakel anzusehen. Dieselben gleichen in der That Delphischen Orakelsprüchen; ihr Sinn ist dunkel und meist so unverständlich, dass Jeder etwas Anderes, oder auch gar Nichts sich dabei denken kann.

Eben gegen diesen Missbrauch mit seinem Ansehen erhebe ich Widerspruch, weil die auf die unklaren Worte und Vorstellungen Kekulé's schwörenden modernen Chemiker sich mehr und mehr entwöhnen, chemische Fragen nüchtern zu beurtheilen, und weil in weiterer Folge davon Kekulé, worauf ich schon früher (dies. Journ. 17, 153) hingewiesen habe, auf die junge Generation den allerverderblichsten Einfluss übt.

Um den Beweis zu führen, in welch' hohem Grade Kekulé's Erklärungen und Hypothesen an Unklarheit leiden, habe ich seine „Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie" mit dem Secirmesser behandelt, und die Blössen aufgedeckt, welche bei dieser Section in jedem Satze zu Tage kommen. — Ich habe gerade jene theoretische Abhandlung gewählt, weil sie von Kekulé bestimmt war, die gediegenste experimentelle Arbeit, welche er überhaupt geliefert hat, zu krönen.

Wie diese, so sind alle anderen Abhandlungen theoretisch chemischen Inhalts von Kekulé überreich an un-

durchdachten Worten, Phrasen und unüberlegten Redewendungen, arm an brauchbaren Gedanken.

Ich glaube damit, dass ich durch diese kritische Beleuchtung dem, welcher sich gewöhnt hat, nicht blos an dem chemischen Experimentator Kekulé, als welcher er sich unbestrittene Verdienste erworben hat, sondern auch an dem Theoretiker Kekulé hoch hinaufzusehen, die Augen öffne, indirect an der Entwickelung der theoretischen Chemie Theil zu nehmen, und ich meine, dafür, dass ich den im Vorurtheil Befangenen die schiefe Ebene gezeigt habe, auf welche Kekulé unsere Wissenschaft gebracht hat, Dank zu verdienen. (Schluss folgt.)

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

Vierte Abhandlung.

Die grosse Geschwindigkeit und Präcision, mit der sich bei der Einwirkung freier Säuren auf die Oxalate des Kalks und Zinks das chemische Gleichgewicht herstellt, hat mir gestattet, in umfassender Weise den Einfluss der Temperatur und der Verdünnung auf die Verhältnisse zu untersuchen, bei denen dies Gleichgewicht eintritt. Neben den allgemeinen Aufschlüssen über den Einfluss der beiden genannten Factoren auf die chemische Verwandtschaft, welche hierbei zu erwarten waren, bewog mich insbesondere die Frage, wie weit überhaupt die Wirkung gelöster Stoffe auf unlösliche zu relativen Affinitätsbestimmungen benutzbar sei, diese Untersuchungen anzustellen.

Die Säuren, mit denen ich arbeitete, waren Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Die Verdünnungen

waren bei allen dieselben: ein Gramm-Aequivalent auf den Raum von 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 4 und 8 Lit. Die Verdünnung nahm also im Verhältniss 1:40 zu; die concentrirteste Schwefelsäure z. B. enthielt 24,5 %, die verdünnteste 0,613 % H_2SO_4. Jede dieser 8 Verdünnungen untersuchte ich bei den Temperaturen 0°, 20°, 40°, 60°, 80° und 100°, wobei ich jede Bestimmung doppelt ausführte, so dass etwa 600 Versuche anzustellen waren.

Die Temperatur von 0° ertheilte ich den Versuchsflüssigkeiten durch mehrstündiges Verweilen in schmelzendem Schnee, die von 20°, 40° und 60° durch doppelte Wasserbäder mit regulirbarer Heizung. Für 80° benutzte ich siedenden wasserhaltigen Alkohol, dessen Zusammensetzung durch Condensation der Dämpfe in einem Rückflusskühler constant erhalten wurde, für 100° endlich Wasserdampf. Das Thermometer war in Zehntel Grade getheilt, calibrirt und mit dem Luftthermometer verglichen.

Bei diesen Bestimmungen musste die Filtration der durch aufgeschlämmtes unlösliches Oxalat getrübten Flüssigkeiten ohne Aenderung ihrer Temperatur geschehen. Hierzu diente mir mit bestem Erfolge die früher[1]) beschriebene Filtrirvorrichtung, ohne welche ich die vorliegende Arbeit schwerlich hätte ausführen können. Um Concentrationsänderungen durch Verdampfung der 60° bis 100° heissen Flüssigkeiten möglichst zu verhüten, wurden dieselben vor der Erwärmung mit einer Schicht Petroleum bedeckt. Trotz dieses Schutzes verdampfte namentlich bei 100° ein kleiner Theil des Wassers. Der hierdurch entstehende Fehler wurde theilweise dadurch compensirt, dass von der heissen Flüssigkeit ein geringeres Gewicht in die Messpipette ging; die nachbleibende Differenz corrigirte ich empirisch, indem ich bestimmte, wie viel Flüssigkeit von Zimmertemperatur der erhitzten und heiss gemessenen Lösung entsprach. In Folge dieser mehrfachen Fehlerquellen haben die Bestimmungen bei höherer Temperatur eine geringere Zuverlässigkeit, als

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 253.

die bei niederer; die Doppelbestimmungen lassen auch im ersteren Falle beträchtlich grössere Unterschiede erkennen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten meine Versuchszahlen, welche Procente gelösten Oxalats in Bezug auf die der vorhandenen Säure äquivalente Menge darstellen. Es folgen nach einander die Spalten: 1) die Bezeichnung der Säure und des Verdünnungsgrades, 2) und 3) die gefundenen Procente gelösten Oxalates, 4) das Mittel dieser Zahlen, 5) die aus 4) berechnete Function $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$, welche aus der Anwendung der Guldberg-Waage'schen Verwandtschaftstheorie folgt; x bedeutet die Menge des gelösten Oxalats, wenn die Säure = 1 gesetzt wird, ist also der durch 100 dividirte Werth aus der 4. Spalte. Zur Vermeidung von beständig wiederkehrenden Nullen habe ich die erhaltenen Zahlen mit 100 multiplicirt, so dass sie denen der vorigen Spalte vollkommen entsprechen.

A. Oxalsaurer Kalk.

Tab. I. Salpetersäure.

Temp. = 0°.

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HNO_3	(0,2)	8,330	8,330	8,330	8,700
	(0,4)	6,706	6,698	6,702	6,938
	(0,6)	6,024	6,052	6,038	6,229
	(0,8)	5,780	5,770	5,775	5,950
	(1)	5,555	5,550	5,528	5,687
	(2)	5,070	5,103	5,087	5,221
	(4)	4,986	4,970	4,978	5,107
	(8)	5,130	5,112	5,121	5,257
		Temp. = 40°.			
HNO_3	(0,2)	10,54	10,58	10,56	11,17
	(0,4)	9,04	8,96	9,00	9,43
	(0,6)	8,44	8,42	8,43	8,81
	(0,8)	8,24	8,21	8,23	8,59
	(1)	7,98	7,97	7,98	8,32
	(2)	7,66	7,64	7,65	7,96
	(4)	7,69	7,71	7,70	8,02
	(8)	8,04	7,98	8,01	8,35

		Temp. = 40°.			
HNO_3	(0,2)	13,35	13,26	13,31	14,29
	(0,4)	12,33	12,29	12,31	13,14
	(0,6)	11,89	11,98	11,94	12,72
	(0,8)	11,62	11,56	11,59	12,33
	(1)	11,37	11,38	11,38	12,09
	(2)	11,02	11,08	11,05	11,72
	(4)	11,25	11,13	11,19	11,88
	(8)	11,64	11,68	11,66	12,40
		Temp. = 60°.			
HNO_3	(0,2)	16,78	16,64	16,71	18,31
	(0,4)	16,36	16,22	16,29	17,81
	(0,6)	16,00	16,02	16,01	17,47
	(0,8)	15,80	15,70	15,75	17,16
	(1)	15,48	15,49	15,49	16,85
	(2)	15,27	15,33	15,30	16,62
	(4)	15,25	15,30	15,28	16,60
	(8)	15,78	15,95	15,87	17,31
		Temp. = 80°.			
HNO_3	(0,2)	20,13	20,14	20,14	22,55
	(0,4)	20,25	20,14	20,20	22,61
	(0,6)	20,18	20,09	20,14	22,55
	(0,8)	20,18	20,07	20,13	22,53
	(1)	20,16	20,02	20,09	22,48
	(2)	19,89	19,70	19,80	22,11
	(4)	19,98	20,18	20,08	22,47
	(8)	20,95	21,04	21,00	23,63
		Temp. = 100°.			
HNO_3	(1)	25,80	25,50	25,65	29,75
	(2)	25,56	25,70	25,68	29,79
	(4)	25,78	25,77	25,78	29,92
	(8)	26,31	26,49	26,40	30,77

Die stärkere Säure HNO_3 (0,2) bis (0,8) konnte ich bei 100° nicht untersuchen, weil dieselbe das Filter angriff, so dass es bei dem geringsten Druck zerriss.

Tab. II. Chlorwasserstoffsäure.

		Temp. = 0°.			
Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HCl	(0,2)	5,170	5,178	5,174	5,313
	(0,4)	4,895	5,886	4,891	5,015

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HCl	(0,6)	4,838	4,854	4,846	4,967
	(0,8)	4,762	4,785	4,774	4,891
	(1)	4,693	4,710	4,702	4,816
	(2)	4,640	—	4,640	4,751
	(4)	4,714	4,714	4,714	4,828
	(8)	4,898	—	4,898	5,023
		Temp. = 20°.			
HCl	(0,2)	7,24	7,23	7,24	7,52
	(0,4)	7,15	7,13	7,14	7,41
	(0,6)	7,14	7,14	7,14	7,41
	(0,8)	7,13	7,17	7,15	7,42
	(1)	7,16	7,15	7,16	7,43
	(2)	7,21	7,21	7,21	7,48
	(4)	7,38	7,38	7,38	7,67
	(8)	7,84	7,89	7,87	8,20
		Temp. = 40°.			
HCl	(0,2)	9,84	9,86	9,85	10,38
	(0,4)	10,43	10,31	10,37	10,95
	(0,6)	10,41	10,41	10,41	11,00
	(0,8)	10,42	10,42	10,42	11,01
	(1)	10,44	10,44	10,44	11,03
	(2)	10,55	10,57	10,56	11,17
	(4)	10,76	10,82	10,79	11,42
	(8)	11,40	11,50	11,45	12,17
		Temp. = 60°.			
HCl	(0,2)	13,32	13,27	13,30	14,28
	(0,4)	14,10	14,13	14,12	15,24
	(0,6)	14,51	14,42	14,47	15,65
	(0,8)	14,56	14,60	14,58	15,78
	(1)	14,59	14,63	14,61	15,81
	(2)	14,72	14,73	14,73	15,96
	(4)	15,00	15,00	15,00	16,27
	(8)	15,91	15,79	15,85	17,28
		Temp. = 80°.			
HCl	(0,2)	17,07	17,38	17,23	18,94
	(0,4)	18,60	18,36	18,48	20,47
	(0,6)	18,80	18,78	18,79	20,85
	(0,8)	19,02	18,83	18,93	21,02
	(1)	19,00	19,19	19,10	21,24
	(2)	19,49	19,43	19,48	21,65
	(4)	19,92	19,62	19,86	22,18
	(8)	20,56	20,69	20,63	23,15

Temp. = 100°.

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HCl	(1)	25,33	25,23	25,28	29,24
	(2)	25,31	25,23	25,27	29,23
	(4)	25,53	25,46	25,50	29,54
	(8)	26,24	26,10	26,17	30,46

Auch hier gilt die S. 520 gemachte Bemerkung, dass die Bestimmungen bei grösserer Concentration der Säure nicht ausführbar waren.

Da eines der Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf oxalsauren Kalk, der schwefelsaure Kalk, schwer löslich ist, so konnte ich nur Bestimmungen von der Verdünnung H_2SO_4 (2) ab machen; bei 80° und 100°, wo mehr Oxalat gelöst wurde, musste ich mit H_2SO_4 (4) beginnen.

Tab. III. Schwefelsäure.

Temp. = 0°.

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
H_2SO_4	(2)	3,515	3,479	3,497	3,560
	(4)	3,637	3,645	3,641	3,709
	(8)	3,956	3,978	3.967	4,047
	(16)	4,589	4,559	4,574	4,682
		Temp. = 20°.			
H_2SO_4	(2)	4,97	5,02	5,00	5,13
	(4)	5,29	5,34	5,32	5,47
	(8)	5,82	5,85	5,84	6,02
	(16)	6,72	6,77	6,75	6,99
		Temp. = 40°.			
H_2SO_4	(2)	6,81	6,77	6,79	7,03
	(4)	7,13	7,12	7,13	7,40
	(8)	7,74	7,72	7,73	8,05
	(16)	8,89	8,89	8,89	9,31
		Temp. = 60°.			
H_2SO_4	(2)	8,87	8,90	8,89	9,31
	(4)	9,29	9,24	9,27	9,74
	(8)	9,94	9,88	9,91	10,44
	(16)	11,39	11,49	11,44	12,16

Temp. = 80°.

Verdünnung.	I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
H_2SO_4 (4)	11,57	11,57	11,57	12,30
(8)	12,26	12,24	12,25	13,08
(16)	13,58	13,61	13,60	14,63
Temp. = 100°.				
H_2SO_4 (4)	14,23	14,38	14,31	15,46
(8)	15,10	15,02	15,06	16,34
(16)	16,34	16,26	16,30	17,82

B. Oxalsaures Zink.

Da sich bei 0° das Gleichgewicht zwischen dem Zinkoxalat und der überstehenden Säure zu langsam herstellte (5 bis 6 Stunden waren nicht genügend), so habe ich auf Bestimmungen bei dieser Temperatur verzichten müssen.

Tab. IV. Salpetersäure.

Temp. = 20°.

Verdünnung.	I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HNO_3 (0,2)	3,65	3,68	3,67	3,74
(0,4)	4,81	4,83	4,82	4,94
(0,6)	5,12	5,15	5,14	5,28
(0,8)	5,33	5,35	5,34	5,49
(1)	5,44	5,42	5,43	5,58
(2)	5,63	5,71	5,67	5,74
(4)	5,92	5,97	5,95	6,14
(8)	6,45	6,47	6,46	6,68
Temp. = 40°.				
HNO_3 (0,2)	5,05	5,07	5,06	5,19
(0,4)	6,82	6,74	6,87	7,12
(0,6)	7,26	7,24	7,25	7,53
(0,8)	7,50	7,50	7,50	7,80
(1)	7,64	7,61	7,63	7,94
(2)	7,98	7,97	7,98	8,32
(4)	8,43	8,37	8,40	8,78
(8)	9,19	9,15	9,17	9,62
Temp. = 60°.				
HNO_3 (0,2)	6,73	6,73	6,73	6,97
(0,4)	9,16	9,19	9,18	9,63

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HNO_3	(0,6)	9,90	9,94	9,92	10,45
	(0,8)	10,23	10,27	10,25	10,82
	(1)	10,52	10,53	10,53	11,13
	(2)	11,02	11,04	11,03	11,70
	(4)	11,64	11,60	11,62	12,47
	(8)	12,34	12,40	12,37	13,21
		Temp. = 80°.			
HNO_3	(0,2)	8,82	9,00	8,91	9,34
	(0,4)	12,09	12,12	12,11	12,92
	(0,6)	13,16	13,19	13,18	14,14
	(0,8)	13,78	13,83	13,81	14,87
	(1)	13,99	13,96	13,92	15,01
	(2)	14,87	14,68	14,78	16,01
	(4)	15,71	15,46	15,59	16,97
	(8)	16,44	16,53	16,49	18,05
		Temp. = 100°			
HNO_3	(1)	18,47	18,39	18,43	20,41
	(2)	19,05	19,18	19,12	21,26
	(4)	20,14	20,16	20,15	22,56
	(8)	21,90	21,38	21,64	24,45

Tab. V. Chlorwasserstoffsäure.

		Temp. = 20°.			
Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HCl	(0,4)	12,55	12,51	12,53	13,40
	(0,6)	8,31	8,27	8,29	8,66
	(0,8)	7,27	7,21	7,24	7,52
	(1)	6,63	6,63	6,63	6,86
	(2)	6,25	6,26	6,26	6,47
	(4)	6,39	6,40	6,40	6,62
	(8)	6,72	6,78	6,75	6,99
		Temp. = 40°.			
HCl	(0,4)	19,27	19,21	19,24	21,41
	(0,6)	13,95	13,89	13,92	15,01
	(0,8)	11,70	11,72	11,71	12,46
	(1)	10,46	10,50	10,48	11,08
	(2)	9,21	9,27	9,24	9,70
	(4)	9,19	9,17	9,18	9,63
	(8)	9,79	9,73	9,76	10,28

Temp. = 60°.

Verdünnung.	I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
HCl (0,4)	26,89	27,03	26,96	31,55
(0,6)	21,42	21,45	21,44	24,20
(0,8)	18,27	18,46	18,37	20,34
(1)	16,36	16,35	16,36	17,89
(2)	13,57	13,52	13,54	14,56
(4)	12,79	12,80	12,80	13,71
(8)	13,17	13,21	13,19	14,16
	Temp. = 80°.			
HCl (0,4)	35,52	35,50	35,51	44,42
(0,6)	30,98	30,83	30,91	37,19
(0,8)	27,79	27,88	27,84	32,78
(1)	24,82	25,06	24,94	28,78
(2)	20,26	20,18	20,22	22,64
(4)	18,45	18,32	18,39	20,36
(8)	18,00	—	18,00	19,88
	Temp. = 100°.			
HCl (1)	35,15	34,95	35,05	43,49
(2)	29,55	29,53	29,54	35,19
(4)	26,03	25,90	25,97	30,18
(8)	24,87	24,91	24,89	28,72

Die Salzsäure HCl (0,2) konnte nicht untersucht werden, da sie bei 20° aus dem oxalsauren Zink Krystalle von freier Oxalsäure abschied.

Tab. VI. Schwefelsäure.

Temp. = 20°.

Verdünnung.	I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
H_2SO_4 (0,4)	3,20	3,18	3,19	3,24
(0,8)	3,70	3,70	3,70	3,77
(1,2)	3,87	3,91	3,89	3,97
(1,6)	3,96	3,98	3,97	4,05
(2)	4,01	4,02	4,02	4,13
(4)	4,42	4,40	4,41	4,51
(8)	4,90	4,95	4,93	5,06
(16)	5,67	5,77	5,72	5,89
	Temp. = 40°.			
H_2SO_4 (0,4)	4,22	4,18	4,20	4,29
(0,8)	4,77	4,74	4,76	4,88
(1,2)	5,04	5,02	5,03	5,16
(1,6)	5,14	5,11	5,13	5,26

Verdünnung.		I.	II.	Mittel.	$\frac{x}{\sqrt{1-x}}$
H_2SO_4	(2)	5,21	5,20	5,21	5,34
	(4)	5,61	5,59	5,60	5,76
	(8)	6,21	6,25	6,23	6,43
	(16)	7,27	7,27	7,27	7,55
		Temp. = 60°.			
H_2SO_4	(0,4)	5,52	5,50	5,51	5,67
	(0,8)	6,17	6,20	6,19	6,39
	(1,2)	6,38	6,37	6,38	6,59
	(1,6)	6,54	6,58	6,56	6,79
	(2)	6,66	6,62	6,64	6,87
	(4)	7,08	7,08	7,08	7,35
	(8)	7,77	7,73	7,75	8,07
	(16)	9,04	8,97	9,01	9,44
		Temp. = 80°.			
H_2SO_4	(0,4)	7,18	7,20	7,19	7,46
	(0,8)	7,92	7,97	7,95	8,29
	(1,2)	8,14	8,21	8,18	8,54
	(1,6)	8,35	8,50	8,43	8,81
	(2)	8,52	8,50	8,51	8,89
	(4)	9,10	9,06	9,08	9,51
	(8)	9,86	9,77	9,82	10,35
	(16)	11,18	11,11	11,15	11,83
		Temp. = 100°.			
H_2SO_4	(2)	10,93	10,87	10,90	11,55
	(4)	11,52	11,44	11,48	12,20
	(8)	12,48	12,38	12,43	13,28
	(16)	13,82	13,59	13,71	14,76

Die erlangten Resultate finden sich übersichtlich dargestellt in den Curventafeln I—VI, die den Tabellen I—VI entsprechen. In denselben sind die Verdünnungen als Abscissen, die aufgelösten Oxalatmengen als Ordinaten eingetragen; die zugehörigen Temperaturen sind den Curven beigeschrieben.

Wie man sich aus dem Anblick der Tafeln überzeugt, finden stärkere Krümmungen nur bei den grösseren Concentrationen, meist von 0,2 bis 1, statt; von da ab verlaufen die Curven fast geradlinig. Sehr beachtenswerth ist, dass bei allen Combinationen von einer bestimmten Grenze ab

die gelösten Oxalatmengen mit steigender Verdünnung zunehmen. Diese Grenze liegt fast überall noch innerhalb des untersuchten Gebietes. Chlorwasserstoffsäure und oxalsaures Zink zeigen sie bei 80° und 100° nicht mehr, indessen ist aus der Analogie der Curven, welche den verschiedenen Temperaturen zugehören, mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass sie hier bei grösserer Verdünnung gleichfalls vorhanden ist.

Dies Verhalten entspricht gar nicht den gebräuchlichen Anschauungen über die Abnahme der Stärke der Säuren, wenn die Verdünnung zunimmt. Dennoch ist es ein ganz allgemeines; unter den zahlreichen Combinationen von unlöslichen Salzen und Säuren, die ich bisher untersucht habe, ist keine, die es nicht zeigte, so verschieden auch bei grösserer Concentration die Beziehung zwischen Verdünnung und Lösungsvermögen sei. Auch liegt die Erklärung für dieses Verhalten nicht fern. Allerdings wird das hinzugesetzte Wasser mit der Säure meist eine mehr oder weniger lockere Verbindung eingehen, und dadurch die Wirkung derselben auf andere Stoffe beeinträchtigen; — gleichzeitig aber übt das Wasser eine lösende, und, wie ich auch glaube annehmen zu dürfen, zerlegende Wirkung auf das feste Oxalat aus. Ist auch diese letztere Kraft zu gering, um, so lange sie allein thätig ist, eine merkliche Wirkung auszuüben, so wird sie doch jede andere, in gleichem Sinne wirkende Kraft unterstützen und steigern.

Der Einfluss des Wassers auf die Lösung des Oxalates ist somit ein doppelter und entgegengesetzter: die Säure wird in ihrer Wirkung geschwächt, gleichzeitig aber wird die Widerstandsfähigkeit des Oxalates verringert. Die Erfahrung zeigt, dass die letztere Wirkung die grössere ist, wenn die Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat.

Ob diese hypothetische Erklärung auch für die Krümmungen der Lösungscurven bei stärkeren Concentrationen ausreicht, lässt sich zunächst noch nicht entscheiden. Der allgemeine und unbestimmte Charakter, den diese Vorstellung gegenwärtig noch hat, ermöglicht keine scharfe Prüfung. Doch scheint mir aus dem eigenthümlichen Gegensatz, in

welchem die Curven I und IV, sowie II und V stehen, mit Sicherheit hervorzugehen, dass die Verwandtschaft zwischen der Säure und den verschiedenen Wassermengen nicht allein, sogar nicht einmal wesentlich, den Lösungsprocess bedingt. Denn während die Salpetersäure oxalsauren Kalk bei steigender Concentration reichlicher löst (wenigstens zwischen 0° und 80°), löst sie oxalsaures Zink in stark abnehmenden Mengen. Umgekehrt löst wieder die Chlorwasserstoffsäure von 20° bei allen Concentrationen fast dieselbe, die von höherer Temperatur mit steigender Concentration abnehmende Mengen von Kalkoxalat, während Zinkoxalat in concentrirter Salzsäure sich weit reichlicher löst. Wäre die gelöste Menge nur vom Wassergehalt der Säure abhängig, so müsste sich bei den verschiedenen Oxalaten für dieselbe Säure eine gleiche Form der Lösungscurve zeigen.

Aus ähnlichen Gründen folgt auch, dass die Wirkung des Wassers auf das Oxalat nicht allein im Stande ist, von den beobachteten Thatsachen Rechenschaft zu geben.

Man darf somit behaupten, dass jeder der genannten Gründe allein zur Erklärung nicht ausreicht. Ob aber beide zusammen genügen, lässt sich, wie erwähnt, nicht entscheiden. Es ist sogar wahrscheinlich, dass die Verwandtschaft zwischen dem gebildeten Nitrate, resp. Chloride, und dem unveränderten Oxalate wesentlich mitbestimmend wirkt. Eine Verbindung zwischen Chlorcalcium und Kalkoxalat ist bekanntlich in krystallinischer Form darstellbar und würde zur Erklärung der kleinen Löslichkeitszunahme des oxalsauren Kalks in Salzsäure von 0° und 20° dienen können, da ihre Bildung nur bei grösserer Concentration erfolgt. Merkwürdig ist dabei allerdings, dass diese Wirkung von 40° ab zu verschwinden scheint.

Auffallend regelmässig ist in ihrer Wirkung auf beide Oxalate die Schwefelsäure. Während bei derselben wegen der möglichen Bildung saurer Sulfate für stärkere Concentrationen besonders complicirte Verhältnisse zu erwarten waren, so sind die Curven die denkbar einfachsten: sie verlaufen fast geradlinig in sanfter Aufsteigung.

Die den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Curven verlaufen in allen Tabellen sehr ähnlich. Hervorzuheben ist in Taf. II die Umwandlung der gegen die Abscissenaxe convexen Linie bei 0° in eine fast gerade bei 20° und in concave bei 40° und darüber. Dieselbe Umwandlung geht bei der Salpetersäure (Taf. I) vor sich, nur dass die Convexität erst in der Nähe von 80° zu verschwinden scheint. Beim Zinkoxalat zeigen sich die entgegengesetzten Verhältnisse: in den Tafeln IV und V nehmen die Concavität und die Convexität mit steigender Temperatur stark zu.

Der Einfluss der Temperatur auf die Mengen, welche dieselbe Säure bei unveränderter Verdünnung auflöst, zeigt sich stets als Steigerung dieser Menge. Bildet man die Differenzen der gelösten Antheile für gleiche Temperaturdifferenzen, so wachsen dieselben mit der Temperatur, die Zunahme der Löslichkeit ist also zwischen 60° und 80° z. B. viel grösser, als zwischen 0° und 20°. Es wäre natürlich möglich, die Beziehung zwischen Temperatur und gelöster Menge durch eine Gleichung zweiten oder dritten Grades mit genügender Annäherung auszudrücken; mehr der Sache entsprechend scheint mir aber zu sein, statt der Differenzen die Verhältnisse der Mengen zu untersuchen, welche bei gleichen Temperaturzunahmen gelöst werden. Die entsprechende Function wäre nicht als parabolische, sondern als exponentielle darzustellen.

Ich gebe in den nachfolgenden Tabellen meine in dieser Beziehung angestellten Rechnungen wieder. Jede Horizontalreihe enthält für eine bestimmte Verdünnung die Verhältnisse $x_{(t+20)} : x_t$, wo x_t der bei der Temperatur t^0 gelöste Antheil des Oxalates ist, während x_{t+20} der um 20° höheren Temperatur entspricht. Jede Verticalreihe enthält die entsprechenden Verhältnisse für ein bestimmtes Temperaturintervall. Neben den Verhältnissen der x-Grössen gebe ich noch die der $\frac{x}{\sqrt{1-x}}$-Grössen, welche, wie erwähnt, auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie berechnet sind.

A. Oxalsaurer Kalk.

Tab. VII. Salpetersäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	20°:0°	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(0,2)	1,267	1,261	1,255	1,206	—
(0,4)	1,344	1,366	1,323	1,241	—
(0,6)	1,397	1,416	1,341	1,258	—
(0,8)	1,425	1,408	1,360	1,287	—
(1)	1,444	1,425	1,361	1,296	1,277
(2)	1,504	1,444	1,385	1,279	1,314
(4)	1,548	1,453	1,366	1,314	1,284
(8)	1,563	1,457	1,362	1,324	1,258

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(0,2)	1,284	1,279	1,282	1,233	—
(0,4)	1,360	1,392	1,365	1,270	—
(0,6)	1,414	1,442	1,374	1,292	—
(0,8)	1,447	1,435	1,392	1,314	—
(1)	1,463	1,453	1,385	1,333	1,324
(2)	1,525	1,472	1,420	1,331	1,345
(4)	1,569	1,480	1,398	1,352	1,331
(8)	1,588	1,485	1,396	1,365	1,302

Tab. VIII. Chlorwasserstoffsäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	20°:0°	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(0,2)	1,400	1,361	1,350	1,296	—
(0,4)	1,459	1,452	1,362	1,310	—
(0,6)	1,472	1,457	1,391	1,299	—
(0,8)	1,499	1,457	1,400	1,298	—
(1)	1,524	1,459	1,401	1,306	1,323
(2)	1,554	1,465	1,395	1,319	1,300
(4)	1,567	1,461	1,391	1,326	1,284
(8)	1,607	1,455	1,385	1,301	1,269

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(0,2)	1,416	1,380	1,377	1,326	—
(0,4)	1,476	1,477	1,392	1,342	—
(0,6)	1,493	1,484	1,423	1,334	—
(0,8)	1,517	1,484	1,433	1,333	—

	20°:0°	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(1)	1,541	1,485	1,432	1,344	1,375
(2)	1,575	1,492	1,428	1,357	1,351
(4)	1,588	1,490	1,425	1,363	1,335
(8)	1,633	1,484	1,420	1,340	1,316

Tab. IX. Schwefelsäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	20°:0°	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(2)	1,471	1,358	1,310	—	—
(4)	1,468	1,341	1,319	1,248	1,237
(8)	1,470	1,324	1,272	1,236	1,230
(16)	1,474	1,317	1,286	1,189	1,198

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(2)	1,443	1,370	1,324	—	—
(4)	1,475	1,354	1,316	1,263	1,257
(8)	1,487	1,337	1,397	1,253	1,249
(16)	1,493	1,322	1,305	1,202	1,218

B. Oxalsaures Zink.

Tab. X. Salpetersäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(0,2)	1,385	1,325	1,323	—
(0,4)	1,407	1,354	1,318	—
(0,6)	1,411	1,369	1,328	—
(0,8)	1,404	1,366	1,348	—
(1)	1,405	1,380	1,327	1,319
(2)	1,410	1,382	1,339	1,294
(4)	1,412	1,383	1,342	1,294
(8)	1,420	1,349	1,333	1,313

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(0,2)	1,387	1,373	1,340	—
(0,4)	1,441	1,353	1,343	—
(0,6)	1,426	1,387	1,353	—
(0,8)	1,421	1,387	1,374	—
(1)	1,424	1,400	1,350	1,360
(2)	1,450	1,405	1,370	1,327
(4)	1,430	1,418	1,362	1,330
(8)	1,440	1,373	1,367	1,355

Tab. IX. Chlorwasserstoffsäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(0,4)	1,564	1,401	1,318	—
(0,6)	1,679	1,542	1,515	—
(0,8)	1,616	1,556	1,516	—
(1)	1,580	1,561	1,525	1,406
(2)	1,476	1,465	1,494	1,460
(4)	1,434	1,394	1,436	1,413
(8)	1,446	1,349	1,365	1,383

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(0,4)	1,599	1,473	1,402	—
(0,6)	1,731	1,613	1,543	—
(0,8)	1,655	1,632	1,612	—
(1)	1,615	1,614	1,607	1,506
(2)	1,500	1,501	1,556	1,553
(4)	1,455	1,422	1,485	1,482
(8)	1,470	1,378	1,405	1,445

Tab. XII. Schwefelsäure.

a) $x_{t+20} : x_t$

	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
(0,4)	1,317	1,310	1,305	—
(0,8)	1,287	1,300	1,285	—
(1,2)	1,274	1,269	1,282	—
(1,6)	1,292	1,279	1,285	—
(2)	1,297	1,275	1,281	1,281
(4)	1,270	1,264	1,283	1,263
(8)	1,264	1,244	1,267	1,265
(16)	1,266	1,240	1,238	1,230

b) $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_{t+20} : \left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)_t$

(0,4)	1,325	1,321	1,316	—
(0,8)	1,295	1,310	1,297	—
(1,2)	1,300	1,276	1,296	—
(1,6)	1,300	1,290	1,294	—
(2)	1,293	1,286	1,295	1,299
(4)	1,278	1,276	1,282	1,282
(8)	1,271	1,255	1,282	1,283
(16)	1,282	1,250	1,253	1,249

Ein Blick über die vorstehenden Tabellen lehrt, dass das Verhältniss der Mengen, welche bei um je 20° verschiedenen Temperaturen aufgelöst werden, ein ziemlich constantes zwischen 1,2 und 1,4 schwankendes ist, welches nur in vereinzelten Fällen etwas höhere Werthe annimmt. Bei den Versuchen mit oxalsaurem Kalk lässt sich indessen eine Abnahme dieses Verhältnisses mit steigender Temperatur nicht verkennen. Ueberhaupt zeigen, einzelne Ausnahmen abgerechnet, die verticalen Spalten der Tabellen constantere Werthe, als die horizontalen; die fraglichen Verhältnisse werden somit mehr von der Temperatur, als von der Verdünnung beeinflusst. Eine Ausnahme bilden hierbei nur die ersten Spalten der Tabellen VII und VIII.

Ich gebe, um den Vergleich der Tabellen zu erleichtern, nachfolgend die Mittelwerthe der Verticalspalten. Dieselben haben nicht die Bedeutung der gewöhnlichen Mittel, welche zur Ausgleichung der Versuchsfehler berechnet werden; sie entsprechen vielmehr einer Ausgleichung des wechselnden Einflusses der Verdünnung.

Oxalsaurer Kalk.

	20°:0°	40°:20°	60°:40°	80°:60°	100°:80°
HNO_3	1,437	1,404	1,344	1,276	1,282
	(1,456)	(1,430)	(1,377)	(1,311)	(1,313)
HCl	1,510	1,446	1,384	1,307	1,294
	(1,530)	(1,472)	(1,416)	(1,342)	(1,342)
H_2SO_4	1,471	1,335	1,297	1,218	1,216
	(1,475)	(1,346)	(1,311)	(1,239)	(1,231)

Oxalsaures Zink.

HNO_3	—	1,407	1,364	1,332	1,305
	—	(1,427)	(1,400)	(1,357)	(1,343)
HCl	—	1,542	1,467	1,453	1,416
	—	(1,575)	(1,519)	(1,517)	(1,497)
H_2SO_4	—	1,295	1,283	1,289	1,280
	—	(1,293)	(1,283)	(1,289)	(1,278)

Die in Klammern geschlossenen Zahlen sind aus den Werthen $\left(\frac{x}{\sqrt{1-x}}\right)$ erhalten.

Die oben erwähnten Beziehungen treten auch in der vorstehenden Zusammenstellung hervor. Die Zahlen nähern sich noch mehr; doch zeigt sich die Löslichkeit der Oxalate in Salzsäure etwas stärker zunehmend, als in Salpetersäure; die Schwefelsäure ergiebt die kleinsten Zunahmen. Beim oxalsauren Kalk nehmen die Verhältnisse deutlich ab, beim oxalsauren Zink fast gar nicht. Für eine genauere Discussion dieser Abweichungen fehlen auch hier die Anhaltspunkte.

Um nun schliesslich die Eingangs gestellte Frage nach der Anwendbarkeit von Versuchen der vorliegenden Art zur Bestimmung der relativen Affinität zu beantworten, gebe ich in den folgenden Tabellen für alle untersuchten Verdünnungen und Temperaturen die Verhältnisse $\frac{x}{\sqrt{1-x}} : \frac{x}{\sqrt{1-x'}}$, die nach der Guldberg-Waage'schen Theorie die relative Affinität ausdrücken für $HCl : HNO_3$, $\frac{1}{2}H_2SO_4 : HNO_3$ und $\frac{1}{2}H_2SO_4 : HCl$, wo x der erstgenannten, x' der zweiten Säure angehört.

A. Oxalsaurer Kalk.

Tab. XIII. $HCl : HNO_3$.

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
(0,2)	0,610	0,673	0,727	0,780	0,840	—
(0,4)	0,723	0,786	0,834	0,855	0,905	—
(0,6)	0,798	0,842	0,865	0,895	0,925	—
(0,8)	0,822	0,864	0,893	0,920	0,933	—
(1)	0,848	0,898	0,913	0,939	0,944	0,893
(2)	0,910	0,940	0,954	0,960	0,979	0,979
(4)	0,945	0,956	0,962	0,981	0,987	0,987
(8)	0,963	0,982	0,981	0,998	0,980	0,990

Tab. XIV. $\frac{1}{2}H_2SO_4 : HNO_3$.

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
(1)	0,626	0,616	0,582	0,552	—	—
(2)	0,711	0,687	0,632	0,586	0,556	0,519
(4)	0,793	0,750	0,678	0,629	0,582	0,546
(8)	0,890	0,836	0,751	0,702	0,619	0,579

Tab. XV. $^1/_2 H_2SO_4 : HCl$.

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
(1)	0,739	0,690	0,639	0,592	—	—
(2)	0,781	0,731	0,662	0,610	0,568	0,529
(4)	0,838	0,785	0,705	0,642	0,590	0,553
(8)	0,932	0,852	0,765	0,704	0,632	0,585

B. Oxalsaures Zink.

Tab. XVI. $HCl : HNO_3$.

	20°	40°	60°	80°	100°
(0,4)	2,710	3,000	3,275	3,426	—
(0,6)	1,640	1,991	2,316	2,630	—
(0,8)	1,370	1,598	1,880	2,204	—
(1)	1,230	1,395	1,606	1,917	2,130
(2)	1,128	1,166	1,245	1,415	1,655
(4)	1,078	1,097	1,100	1,200	1,337
(8)	1,046	1,068	1,072	1,101	1,175

Tab. XVII. $^1/_2 H_2SO_4 : HNO_3$.

	20°	40°	60°	80°	100°
(0,2)	0,866	0,827	0,813	0,799	—
(0,4)	0,763	0,686	0,663	0,642	—
(0,6)	0,752	0,685	0,631	0,604	—
(0,8)	0,738	0,674	0,627	0,592	—
(1)	0,740	0,672	0,617	0,592	0,568
(2)	0,786	0,692	0,628	0,594	0,574
(4)	0,824	0,732	0,647	0,601	0,588
(8)	0,882	0,785	0,714	0,656	0,604

Tab. XVIII. $^1/_2 H_2SO_4 : HCl$.

	20°	40°	60°	80°	100°
(0,4)	0,281	0,228	0,213	0,187	—
(0,6)	0,458	0,344	0,272	0,230	—
(0,8)	0,538	0,425	0,334	0,269	—
(1)	0,601	0,482	0,384	0,309	0,265
(2)	0,697	0,593	0,472	0,420	0,347
(4)	0,768	0,668	0,587	0,508	0,440
(8)	0,843	0,734	0,666	0,595	0,514

Die relative Affinität $HCl : HNO_3$ ist durch J. Thomsen's und meine Versuche mehrfach bestimmt und = 0,98 gefunden worden. Tab. XIII zeigt, wie mit zunehmender

Verdünnung und Temperatur die Verhältnisszahlen sich mehr und mehr diesem Werthe nähern. Die Verdünnung (8) erreicht ihn bei 0° noch nicht ganz, bei 100° ergiebt ihn schon die Verdünnung (1). Aus Tab. XVI, die demselben Verhältniss entspricht, ersieht man, dass das oxalsaure Zink ein weniger geeignetes Material ist. Bei stärkerer Concentration und höherer Temperatur wird ein drei- bis viermal zu grosser Werth erhalten, und auch für die geringste Concentration ist der normale Werth 0,98 noch nicht erreicht. Indessen lässt sich aus dem Gange der Zahlen mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass auch hier eine grössere Verdünnung zur richtigen Zahl führen wird. Die Wirkung der Temperatur ist hier die entgegengesetzte, wie beim oxalsauren Kalk.

Die Schwefelsäure zeigt in den vier übrigen Tabellen sehr verwickelte Verhältnisse, die indessen darauf führen, ihre wahre Affinität sehr nahe gleich der der Salpeter- oder Salzsäure zu setzen. Ich habe schon früher hervorgehoben, wie die Schwefelsäure durch die Bildung saurer Salze immer schwächer erscheinen muss, als sie wirklich ist. In dem vorliegenden Falle, wo die sehr geringe Menge Basis diese Nebenwirkung nur wenig zur Geltung kommen lässt, zeigt sich ihre scheinbare Affinität deshalb grösser, als sie früher unter anderen Umständen von Thomsen und mir gefunden worden war. Ihre wahre Affinität ist noch unbekannt; sie muss aber mindestens 0,9 ($HNO_3 = 1$) betragen.

Als Resultat dieses Theiles der Untersuchung lässt sich somit aussprechen, dass die Einwirkung freier Säuren auf unlösliche Salze allerdings zur Bestimmung der relativen Affinität benutzbar ist, dass dabei aber die Anwendung möglichst starker Verdünnung unerlässlich ist.

Dorpat, im November 1880.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen;

von

M. Nencki und N. Sieber.

2. Mittheilung.

Die weitere Verfolgung der in der ersten Mittheilung[1]) zwischen Phenolen und einbasischen Fettsäuren beschriebenen Reaction hat zunächst ergeben, dass ähnlich wie Resorcin auch Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol u. s. w. mit Chlorzink und Essigsäure auf 145°—150° erhitzt, Acetoxyphenone liefern, welche meistentheils in Wasser schwer lösliche, schön krystallisirende und beständige Verbindungen sind; sodann haben wir gefunden, dass die so entstandenen Acetoxyphenone durch weitere Wasserentziehung und darauf folgende Condensation in Farbstoffe übergehen, die durch ihre Bildung, Zusammensetzung und Verwandtschaft zu gewissen natürlichen Farbstoffen genug des Interessanten darbieten.

Bevor wir zur Beschreibung dieser Farbstoffe übergehen, wollen wir noch nachträglich unsere Angaben über das Acetoketon des Resorcins und des Pyrogallols vervollständigen; um zunächst eine gewisse Systematik in der Nomenclatur dieser Verbindungen einzuführen, wollen wir das bereits beschriebene, aus Resorcin und Essigsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser entstandene Keton als Resacetophenon, das entsprechende Derivat des Hydrochinons als Chinacetophenon, das des Brenzcatechins als Catechinacetophenon und das des Pyrogallols als Gallacetophenon bezeichnen.

Wird Nitroresacetophenon mit Zinn und verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis alles gelöst worden, so ist das Nitroprodukt in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt worden. Die nach Entfernung des Zinns durch

[1]) Dies. Journ. [2] **28**, 147.

Schwefelwasserstoff filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt, worauf nach dem Erkalten das salzsaure Salz in glänzenden weissen Prismen auskrystallisirte. Die Ausbeute ist nur gering, etwa 20 % der berechneten, da nur die erste Krystallisation reines Produkt liefert, und das Amidoresacetophenon schon in saurer Lösung an der Luft sich rasch bräunt. Wir haben uns aus letzterem Grunde blos auf die Analyse des salzsauren Salzes, das aus heissem Wasser umkrystallisirt worden, beschränkt.

Das Salz krystallisirt wasserfrei; die blos im Exsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

0,3422 Grm. gaben 0,597 Grm. CO_2 und 0,1512 Grm. H_2O oder 47,58 % C und 4,91 % H.

0,3370 Grm. gaben 22 Ccm. N-Gas bei 16° T. und 700 Mm. Bar. oder 6,98 % N.

0,3876 Grm. gaben 0,2754 Grm. AgCl oder 17,56 % Cl.

Versuch.		Das salzsaure Amidoresacetophenon $= C_6H_2(NH_2)(OH)_2(C_2H_3O)HCl = C_8H_9NO_3HCl$ enthält:	
C	47,58 %	C	47,17 %
H	4,91 „	H	4,93 „
N	6,98 „	N	6,88 „
Cl	17,56 „	Cl	17,44 „
O	— „	O	23,58 „

Das Gallacetophenon, dessen Elementaranalysen und Schmelzpunkt bereits in der ersten Abhandlung mitgetheilt wurden, wird durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 1,5 Thln. Chlorzink, das zuvor in 1,5 Thln. Eisessig gelöst worden, auf 145°—150° erhalten. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sehr bald weitere Einwirkung stattfindet, und aus dem Gallacetophenon ein in Alkalien mit violetter Farbe lösliches Produkt, welches später beschrieben werden soll, entsteht. Aus der noch heiss mit Wasser verdünnten Schmelze scheidet sich das Gallacetophenon krystallinisch aus und kann schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden.

In alkalischer Lösung färbt sich Gallacetophenon an der Luft anfangs gelb, bald aber wird die Färbung braun.

Immerhin geschieht die Oxydation bedeutend langsamer, als bei der Pyrogallussäure, so dass wir die Alkaliverbindung des Gallacetophenons in reinem Zustande erhalten konnten. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine nicht zu concentrirte alkoholische Pyrogallollösung mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung vermischt, der sofort entstandene, aus weissen Nadeln bestehende Niederschlag rasch auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst. Im trocknen Zustande ist dieses Salz auch an der Luft beständig. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert es dann im Luftbade auch bei 120° nichts mehr an Gewicht. Trotzdem ergaben die Elementaranalysen des bei 120° getrockneten Präparates Zahlen, welche der Formel $C_8H_7O_4K + H_2O$, oder vielleicht richtiger $C_8H_8O_4 + KOH$ entsprechen.

0,3126 Grm. der Substanz gaben 0,4897 Grm. CO_2 und 0,1212 Grm. H_2O oder 42,73 % C und 4,30 % H.

0,315 Grm. der Subst. gaben 0,1196 Grm. SO_4K_2 oder 17,1% K.

0,2391 Grm. der Subst. gaben 0,094 Grm. SO_4K oder 17,6 % K.

Versuch.		Die Verbindung $C_8H_8O_4 + KOH$ enthält:	
C	42,73 %	C	42,83 %
H	4,30 „	H	4,12 „
K	17,1 und 17,6 %	K	17,45 „

Bemerkenswerth ist es ferner, dass trotz des überschüssigen Alkalis ein Salz mit nur einem Aequivalentgewichte Kalium erhalten wurde.

Schon in unserer ersten Mittheilung haben wir bemerkt, dass wenn Resorcin mit Eisessig und Chlorzink auf höher als 150° oder längere Zeit auf 150° erhitzt wird, durch weitere Einwirkung des Chlorzinks auf Resacetophenon ein Farbstoff entsteht, wodurch auch das rohe, aus der Schmelze abgeschiedene Resacetophenon roth gefärbt und in Alkalien mit violetter Farbe sich löst, während die alkalischen Lösungen des reinen Resacetophenons farblos sind.

Wir haben ferner gesehen, dass dabei das relative Verhältniss von Essigsäure zu Chlorzink von wesentlichem Einflusse ist. Je mehr Chlorzink im Verhältniss zu Essigsäure

angewendet wird, bei um so höherer Temperatur kommt die Schmelze in's Sieden, und um so geringer ist die Ausbeute an Resacetophenon, während die Menge des gebildeten Farbstoffes zunimmt. Dass die in Alkalien mit rother Farbe lösliche Substanz wirklich aus dem Keton entsteht, davon konnten wir uns leicht durch Erhitzen des reinen Resacetophenons mit Essigsäure und Chlorzink auf 170°—175° überzeugen. Die Schmelze färbt sich dunkelroth und Wasserzusatz scheidet den Farbstoff zunächst als ein Harz, das eingetrocknet grünen, metallischen Glanz annimmt, und aus welchem wir den reinen Farbstoff — das Resaceteïn — darstellen konnten, ab. Einfacher und in Bezug auf die Ausbeute vortheilhafter ist die directe Darstellung des Farbstoffes aus Resorcin, Eisessig und Chlorzink. Nach mehrfachen Versuchen haben wir folgende Verhältnisse als die ergiebigsten ermittelt. 1 Gew.-Thl. Resorcin wird in einem Kolben auf dem Sandbade mit 2 Gew.-Thln. Eisessig und 3 Gew.-Thln. Chlorzink am Rückflusskühler bei Anwendung von 30—100 Grm. Resorcin $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt, hierauf die erkaltete Schmelze unter Umrühren in viel Wasser gegossen. Nach Verlauf einiger Stunden hat sich am Boden des Gefässes ein grünlich, metallisch glänzendes Harz abgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Harz in warmem Alkohol gelöst und in viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, hineinfiltrirt. Ein Theil des Farbstoffes scheidet sich hierbei harzig ab, der grösste Theil aber bleibt gelöst. Man filtrirt von Neuem und neutralisirt das Filtrat so lange mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt. Ist Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt worden, so wird die Lösung durch Essigsäure neutralisirt. Durch die Neutralisation scheidet sich in reichlicher Menge ein gelbrother Niederschlag ab, der ein Gemenge zweier Farbstoffe ist. Dieser Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet. Die Trennung der beiden Farbstoffe, wovon wir den einen wegen der schönen grünen Fluorescenz „Acetfluoresceïn", den anderen, nicht fluorescirenden aber „Resaceteïn" nennen wollen, gelingt

leicht durch Alkohol, worin das in geringerer Menge entstehende Acetfluorescein viel leichter, als das Resacetein löslich ist. Das Gemenge der beiden Farbstoffe wird daher so lange mit kochendem Alkohol extrahirt, bis eine Probe der vom Alkohol nicht gelösten Fraction in wässrigem Ammoniak mit rein rosarother Farbe sich löst und die stark verdünnte alkalische Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt.

Resacetein.

Zur weiteren Reinigung wird das in Alkohol schwer lösliche Resacetein in wässrigem Ammoniak in der Wärme gelöst und die filtrirte Lösung an der Luft offen stehen gelassen. In dem Maasse, als das Ammoniak verdunstet, scheiden sich glitzernde rothe Krystallnadeln ab. Nach 2—3 Tagen, wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden die abgeschiedenen Krystalle filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus diesem Produkte lässt sich entweder das freie Resacetein oder auch die salzsaure Verbindung desselben leicht rein darstellen. Eine charakteristische Eigenschaft dieser stickstofffreien Farbstoffe ist nämlich die, dass sie, ähnlich wie die Amidosäuren, von Alkalien und Säuren leicht gelöst werden und mit den letzteren ziemlich beständige, gut krystallisirende Salze bilden. Schon Baeyer[1]) erwähnt, dass das Phtalfluorescein in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, durch Säurezusatz aber die Löslichkeit bedeutend erhöht wird. Das von uns beschriebene Succinylfluorescein konnten wir nur aus verdünnter Salzsäure krystallinisch gewinnen, und erst durch lange anhaltendes Waschen wurden die Krystalle chlorfrei. Endlich haben Dale und Schorlemmer[2]) gut krystallisirende und beständige Salze des Aurins mit Salzsäure und Schwefelsäure dargestellt und analysirt.

In verdünnter Salzsäure ist das Resacetein leicht mit gelber Farbe löslich, nicht aber in concentrirter, und wird

[1]) Ann. Chem. Pharm. **183**, 6.
[2]) Das. **196**, 88.

daher durch Zusatz von mehr Säure zu der Lösung amorph oder in feinen gelben Nadeln abgeschieden. Auch in Essigsäure ist es leicht löslich. Durch Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge wird es als ein rothes amorphes Pulver gefällt. Ein so abgeschiedenes, gut ausgewaschenes und bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknetes Präparat ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2535 Grm. gaben 0,667 Grm. CO_2 und 0,1103 Grm. H_2O oder 71,71 % C und 4,83 % H.

0,2537 Grm. gaben 0,6674 Grm. CO_2 und 0,1111 Grm. H_2O oder 71,41 % C und 4,86 % H.

Die einfachste, aus diesen Zahlen abgeleitete Formel ist $= C_4H_3O$, welche 71,64 % C und 4,48 % H verlangt.

Aus den Analysen des salz- und des schwefelsauren Salzes geht aber hervor, dass dem Resacetein die empirische Formel: $C_{16}H_{12}O_4$ zukommt.

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Auflösen der Substanz in warmer verdünnter Salzsäure. Hat man reines Resacetein angewendet, so bilden sich beim Erkalten der Lösung wohl ausgebildete, glänzende rothe Prismen, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, das vollständig erst bei 110° entweicht.

0,2864 Grm. des nur an der Luft getrockneten Salzes gaben 0,5905 Grm. CO_2 und 0,1363 Grm. H_2O oder 56,23 % C und 5,28 % H. Ferner 1,5286 Grm. des gleichen Präparates im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet, verloren 0,1654 Grm. am Gewicht oder 10,82 %. Die Verbindung $C_{16}H_{12}O_4HCl + 2H_2O$ enthält C 56,38 %, H 4,99 % und 10,57 % Wasser.

Das bei 110° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4HCl$, wie dies aus folgenden Analysen zweier, von verschiedener Darstellung herrührender Präparate hervorgeht.

1) 0,2186 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5076 Grm. CO_2 und 0,0953 Grm. H_2O oder 63,32 % C und 4,84 % H. 0,2004 Grm. gaben 0,0901 Grm. AgCl, entsprechend 11,11 % Cl.

2) 0,233 Grm. gaben 0,5381 Grm. CO_2 und 0,0980 Grm. H_2O oder 62,97 % C und 4,6 % H. 0,2324 Grm. gaben 0,1041 Grm. AgCl oder 11,08 % Cl. Die Verbindung: $C_{16}H_{12}O_4HCl$ enthält 63,05 % C, 4,26 % H und 11,6 % Cl.

Der Chlorgehalt ist ein wenig zu niedrig gefunden worden. Allem Anscheine nach entweichen mit dem Krystallwasser auch Spuren von Salzsäure, da die Substanz erst nach langem Trocknen bei 110° constant wird. Wir haben das analysirte Salz gar nicht mit Wasser ausgewaschen, sondern blos die Mutterlauge abgegossen und die Krystalle auf Fliesspapier getrocknet; trotzdem lösten sie sich nach dem Trocknen bei 110° im Wasser nicht mehr vollständig auf, ein Zeichen, dass Salzsäure fehlte.

Auch ein schwefelsaures Salz des Resaceteïns, das im Wasser und verdünnter Säure schwer löslich ist, haben wir erhalten. Resaceteïn wurde in 20proc. Schwefelsäure in der Siedhitze gelöst, und aus der gesättigten, heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Krystallnadeln ab, die noch einmal aus heisser verdünnter SO_4H_2 umkrystallisirt, sodann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction im Filtrate ausgewaschen und bei 110° getrocknet, mit der Formel $(C_6H_{12}O_4)_2SO_4H_2$ übereinstimmende Zahlen ergaben.

0,2301 Grm. der Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,514 Grm. CO_2 und 0,0945 Grm. H_2O oder 60,86 % C und 4,56 % H.

0,2039 Grm. gaben 0,0742 Grm. SO_4Ba oder 15,30 % SO_4H_2.

Das Salz $(C_{16}H_{12}O_4)_2SO_4H_2$ enthält C 60,57 %, H 4,1 % und 15,46 % SO_4H_2.

In Alkalien löst sich das Resaceteïn mit prachtvoll rother Farbe, aber nur die ammoniakalische Lösung ist einigermaassen beständig. Die Lösung in fixen Alkalien oder auch Soda wird nach kurzer Zeit braungelb, und Säurezusatz scheidet daraus ein Harz ab. Zinkstaub entfärbt die ammoniakalische Lösung augenblicklich. Aus der filtrirten Lösung, die sich aber bald an der Luft roth färbt, wird durch Salzsäure das Reductionsprodukt in gelben amorphen Flocken gefällt. Mit Brom giebt das Resaceteïn ein rothes Substitutionsprodukt, das sich in Alkalien mit schön lilarother Farbe löst, das aber sehr unbeständig ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resaceteïn erhielten wir dagegen einen ziemlich beständigen Farbstoff, welcher Seide und Wolle braunroth färbt. Die Ausbeute an Resaceteïn ist nicht gross,

zumal die Reindarstellung und Trennung der Farbstoffe mit viel Verlust verbunden ist. Aus 80 Grm. Resorcin erhielten wir 30 Grm. des Rohproduktes und daraus nur etwa 10 Grm. chemisch reines Resacetein. Ausser den beiden Farbstoffen enthielt die Schmelze stets noch geringe Mengen Resacetophenon.

Acetfluoresceïn.

Diese Verbindung wird in Form ihres salzsauren Salzes aus den von der Reinigung des Resacetеïns herrührenden alkoholischen Laugen erhalten. Die alkoholischen Filtrate werden mit etwas Salzsäure versetzt und in flachen Schalen an der Luft stehen gelassen. Durch langsame Verdunstung des Alkohols scheidet sich das salzsaure Acetfluoresceïn theils harzig, theils in krystallinischen Drusen aus. Sie wurden auf ein Filter gesammelt und aus verdünnter Salzsäure zweimal umkrystallisirt. Das in homogenen, braungelben Nadeln auskrystallisirte Salz wurde in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung mit überschüssiger Essigsäure gefällt. Der entstandene, anfangs flockige braunrothe Niederschlag verwandelte sich beim Umschütteln in mikroskopische Krystallnadeln. Mit Wasser ausgewaschen und bei 110°—115° getrocknet, ergab dieses Präparat folgende Zahlen:

0,2418 Grm. gaben 0,6574 Grm. CO_2 und 0,1014 Grm. H_2O oder 74,18 % C und 4,66 % H.

0,2522 Grm. gaben 0,6902 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O oder 74,63 % C und 4,65 % H.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel: $C_{24}H_{18}O_5$, aus welcher 74,61 % C und 4,66 % H berechnet werden.

Dass diese Formel der wirklichen Zusammensetzung des Acetfluoresceïns entspricht, bestätigen die Analysen des schwefelsauren Salzes, aus welchen die Formel: $C_{24}H_{18}O_5SO_4H_2$ hervorgeht.

Dieses Salz wird genau so wie das schwefelsaure Resacetеïn dargestellt. Es ist ebenfalls sehr schwer löslich. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure haben wir es in ganz homogenen, mikroskopischen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten. Mit Wasser aus-

gewaschen und bei 110°—115° bis zu constantem Gewichte getrocknet, ergab es folgende Zahlen:

0,2375 Grm. gaben 0,5220 Grm. CO_2 und 0,0952 Grm. H_2O oder 59,9 % C und 4,45 % H.

0,1988 Grm. gaben 0,0961 Grm. SO_4Ba oder 20,47 % SO_4H_2.

Die Verbindung: $C_{24}H_{18}O_5SO_4H_2$ enthält: 59,5 % C, 4,13 % H und 20,27 % SO_4H_2.

In Alkalien löst sich das Acetfluoresceïn mit gelbrother Farbe. Die stark verdünnten Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz, die jedoch nicht so intensiv, wie die des Phtal- oder Succinylfluoresceïns ist. Da das Acetfluoresceïn neben dem Resaceteïn nur in geringer Menge entsteht, und auch die Reindarstellung mit ziemlichem Verlust verbunden ist, so haben wir, im Besitze nur geringer Menge reiner Substanz, ihre weitere Untersuchung aufgegeben.

Betrachtet man nun den Verlauf der Reaction zwischen Resorcin und Essigsäure beim Erhitzen mit Chlorzink, so ergiebt sich, dass unter fortdauerndem Austritt von Wasser die Bildung immer complexerer Moleküle stattfindet. Man hat nämlich:

1) $C_2H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_8H_8O_3 + H_2O.$
Essigsäure Resorcin Resacetophenon

2) $(C_8H_8O_3)_2 = C_{16}H_{12}O_4 + 2H_2O.$
Resacetophenon Resaceteïn

3) $(C_8H_8O_3)_3 = C_{24}H_{18}O_5 + 3H_2O + O.$
Resacetophenon Acetfluoresceïn

Bei der Bildung des Acetfluoresceïns findet ausserdem noch Austritt von Sauerstoff statt.

Die bei Weitem interessantere Substanz ist das Resaceteïn. Wenn Gallacetophenon mit Chlorzink erhitzt sich gleich dem Resacetophenon verhält, so wird das entstandene Produkt die Zusammensetzung: $C_{16}H_{12}O_6$, d. h. die gleiche wie das Hämateïn haben müssen. In Wirklichkeit entsteht durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink und Essigsäure ein Farbstoff, der sich mit schön violettrother Farbe in Alkalien löst, aber allem Anscheine nach kein Hämateïn ist. Ebenso könnte durch Erhitzen von Gall- und

Resacetophenon mit Essigsäure und Chlorzink ein Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$, d. h. eine dem Brasilein isomere Verbindung entstehen. Durch Erhitzen von Phenol mit Eisessig und Chlorzink in Verhältnissen, wie wir sie zur Darstellung der beschriebenen Oxyketone angewendet, ist es uns nicht gelungen, das Oxyacetophenon darzustellen. Als wir aber 1 Gew.-Thl. Phenol mit 2 Gew.-Thln. Eisessig und 3 Gew.-Thln. Chlorzink zum Sieden erhitzten, konnten wir aus der Schmelze einen amorphen, im trocknen Zustande schön rothen Farbstoff isoliren, welcher sich in Säuren mit gelblicher, in Alkalien mit schön himbeerrother Farbe löst und der durch seine Unbeständigkeit und Veränderlichkeit der Farbennüance lebhaft an die Blumenfarbstoffe erinnert. Seine Elementaranalyse ergab Zahlen, welche annähernd der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ entsprechen. Wir sind mit der Untersuchung dieses, sowie des aus dem Gallacetophenon entstehenden Farbstoffes beschäftigt und wollen daher bis zur Beendigung dieser Untersuchung die Discussion über die moleculare Structur des Resaceteïns und seiner Homologen verschieben.

Bern, im April 1881.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen;

von

M. Nencki und **W. Schmid.**

3. Mittheilung.

Chinacetophenon.

Dieser Körper wird, ähnlich wie das Resacetophenon, durch Erhitzen von 1 Gew.-Thl. Hydrochinon mit 1,5 Gew.-Thln. Eisessig und 1,5 Gew.-Thln. Chlorzink auf 140°—145° erhalten. Aus der roth gefärbten Schmelze scheidet sich

nach Wasserzusatz das Chinacetophenon krystallinisch aus, und die anfangs braun gefärbten Krystalle lassen sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle in reinem Zustande erhalten. Eine schwach gelbgrüne Färbung scheint den Krystallen eigen zu sein. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert im Luftbade bei 120° nichts mehr an Gewicht und die Elementaranalyse ergab mit der Formel $C_8H_8O_3$ übereinstimmende Zahlen.

0,3001 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 0,6955 Grm. CO_2 und 0,1444 Grm. H_2O, entsprechend 63,21 % C und 5,33 % H. Die Verbindung $C_8H_8O_3$ enthält 63,15 % C und 5,26 % H.

Der Schmelzpunkt des Chinacetophenons liegt bei 202°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, sehr wenig in kaltem Wasser und lässt sich sehr gut aus heissem umkrystallisiren, wobei es sich in dendritischen, dem Salmiak ähnlichen Formen ausscheidet. In Alkalien löst es sich leicht, anfangs mit hellgelber Farbe, die jedoch bald an der Luft, namentlich beim Erwärmen, in's Braune übergeht. Mit Essigsäureanhydrid wurde ein krystallinisches Acetylderivat erhalten, welches wir jedoch nicht analysirt haben. Kalte wässrige Lösung des Chinacetophenons giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die jedoch bald verschwindet. Aehnlich wie Hydrochinon reducirt es alkalische Kupferlösungen.

Resaurin.

In der ersten Mittheilung über die Verbindung der Fettsäuren mit Phenolen wurde von M. Nencki und N. Sieber[1]) erwähnt, dass Resorcin mit Ameisensäure und Chlorzink erhitzt, auf einander einwirken, und dass dabei eine rothe amorphe Substanz entsteht. Wir haben gesehen, dass die grösste Menge dieser Substanz sich dann bildet, wenn ein Gew.-Thl. Ameisensäure mit 2 Gew.-Thln. Resorcin und 2 Gew.-Thln. Chlorzink bei Anwendung von 20 Grm. Resorcin etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf 140° bis 145° erhitzt werden. Aus der erkalteten Schmelze scheidet sich nach Wasserzusatz in reichlicher Menge das neue Pro-

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 151.

dukt aus, das abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Man reinigt am zweckmässigsten die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50proc. Alkohol, bis sie in verdünnter alkalischer Lösung keine, oder nur eine sehr schwache Fluorescenz zeigt; das durch Wasser abgeschiedene Rohprodukt hingegen fluorescirt in alkalischer Lösung ziemlich intensiv grün. In reinem Zustande ist die Substanz ein hellziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver, das bei 110° getrocknet und mit CuO verbrannt, folgende Zahlen lieferte:

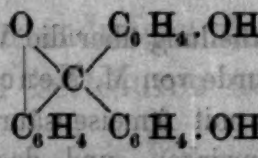
1) 0,2379 Grm. gaben 0,5856 Grm. CO_2 und 0,0893 Grm. H_2O oder 67,13 % C und 4,16 % H.

2) 0,2674 Grm. gaben 0,6581 Grm. CO_2 und 0,1002 Grm. H_2O, entsprechend 67,13 % C und 4,15 % H.

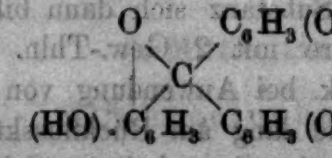
Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{19}H_{14}O_6$ überein, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Versuch.		Die Verbindung $C_{19}H_{14}O_6$ enthält:	
C	67,13 und 67,13 %	C	67,43 %
H	4,16 „ 4,15 „	H	4,16 „

Wie man sieht, ist diese Substanz dem Aurin homolog. Die Arbeiten von Zulkowsky[1]), Graebe und Caro[2]), E. und O. Fischer[3]), sowie die von Dale und Schorlemmer[4]) haben gezeigt, dass das Aurin die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3$ hat. Da ferner nach den Untersuchungen der genannten Forscher dem Aurin die Structurformel:



zukommt, so ergiebt sich für unsere Substanz folgende Structurformel:



[1]) Zulkowsky, Ann. Chem. Pharm. **202**, 179.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1116, 1348.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **194**, 242.

[4]) Das. **196**, 75.

weshalb wir sie auch mit dem Namen Resaurin bezeichnen wollen.

In Ammoniak und fixen Alkalien löst sich das Resaurin mit gelbrother Farbe. Die Lösung in fixen Alkalien wird beim Kochen schön dunkelroth. In Alkohol ist es leicht löslich, kaum in Aether; ebenfalls wenig löslich ist es in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren. Mit dem Resaurin ist allem Anscheine nach der Körper, den Claus und Andreae[1]) durch Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure auf 200° erhielten und den sie als Diresorcinketon bezeichnen, identisch. Dass die genannten Chemiker keineswegs reine Substanz in den Händen hatten, geht schon aus den von ihnen mitgetheilten Analysen hervor.

Schon der Umstand, dass durch Erhitzen von Ameisensäure und Resorcin mit Chlorzink in glatter Reaction eine dem Aurin homologe Substanz entsteht, machte die Frage interessant, wie unter den gleichen Bedingungen Phenol sich verhalten würde. Wir haben daher 5 Grm. Ameisensäure, 15 Grm. Phenol und 20 Grm. Chlorzink in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler ca. 1 Stunde auf 140°—150°, bis die Schmelze eine tief gelbrothe Farbe angenommen hatte, erhitzt. Zur Entfernung des Chlorzinks wurde die erkaltete Schmelze, die noch unverändertes Phenol enthielt, mit Wasser ausgewaschen. Der harzige Rückstand löste sich in Ammoniak mit fuchsinrother Farbe auf. Die filtrirte Lösung wurde mit ziemlich viel überschüssiger Salzsäure versetzt, wodurch sich die Flüssigkeit gelb färbte. Nach ein- bis zweitägigem Stehen scheiden sich aus der salzsauren Lösung sehr feine, mikroskopische, gelbe Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, von Neuem in Ammoniak gelöst und durch genaue Neutralisation mit Essigsäure die Substanz in rothen Flocken gefällt. Dieses Produkt, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet, ergab zwar mit der Formel des Aurins keine genau stimmende Zahlen. (Gefunden 77,7 % C und 5,2 % H; berechnet 78,6 % C und 4,8 % H.) Die Eigenschaften unseres Produktes und dessen ganzes

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1305.

Verhalten lassen jedoch kaum einen Zweifel übrig, dass es in reinem Zustande mit dem Aurin identisch sein wird. Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass Orcin, mit Ameisensäure und Chlorzink erhitzt, sich ähnlich wie Resorcin verhält, und dass wir aus der Schmelze das neue krystallinische Produkt isolirt haben.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bern, im April 1881.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

5.

„Es darf indessen nicht ohne Erwähnung bleiben, dass „zwei Verbindungen: Das Kohlenoxyd (ΘΘ) und das freilich „noch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesene Kohlensulfür „(ΘS) mit dieser Ansicht (nämlich dass der Kohlenstoff vier„atomig sei) nicht in Uebereinstimmung stehen, wenigstens „nicht, wenn man ... nur geschlossene Atomgruppen annehmen will. — Da die Anschauung indessen von der Zusam„mensetzung der bei weitem grössten Anzahl von Kohlenstoff„verbindungen eine gewisse Rechenschaft giebt, so kann sie „wohl als ein der Wahrheit nahe liegender Ausdruck be„trachtet werden. Jedenfalls bietet sie als Hülfsmittel der „Betrachtung mancherlei Vortheile dar“ (Kekulé, Lehrbuch I, S. 162 Note).

Was heisst:

Die Anschauung (welche?) giebt von der Zusammensetzung der bei weitem grössten Anzahl von Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rechenschaft (was heisst hier „gewiss“?). — Oder soll es heissen:

Die Anschauung von der Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen giebt eine gewisse Rechenschaft (wovon denn aber?).

Die Anschauung (welche?) kann als ein der Wahrheit nahe liegender Ausdruck betrachtet werden (die Anschauung als ein Ausdruck!)

Die Anschauung bietet als Hülfsmittel der Betrachtung mancherlei Vortheile dar?!

6.

„Mit dem Namen Basicitätsgesetz oder Gesetz der „Sättigungscapacität (loi de basicité) hat man verschie„dene Regeln bezeichnet, nach welchen die Basicität, d. h. „die Anzahl der basischen (leicht durch Metalle vertretbaren) „Wasserstoffatome einer Verbindung aus der Basicität der„jenigen Körper sollte hergeleitet werden können, durch „deren gegenseitige Einwirkung die betreffende Substanz er„zeugt wird.“ (Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 210.)

Es sei mir erlaubt, hierzu Folgendes zu bemerken: „Verschiedene Regeln“ sind nie und nimmer ein „Gesetz“. Die Basicität ist eine Eigenschaft der Körper, nicht aber gleichbedeutend mit „die Anzahl der basischen (leicht durch Metalle vertretbaren) Wasserstoffatome einer Verbindung etc.“ Der ganze Satz und die ganze Definition ist confus. Was das Basicitätsgesetz ist, lernt man daraus eben so wenig, wie aus dem ganzen davon handelnden, zehn Druckseiten füllenden, unverständlichen Capitel, nachdem man sich mit Mühe durch dasselbe hindurchgearbeitet hat. Kekulé's sog. Basicitätsgesetz ist ein Unding. In der Mitte des Capitels S. 215 sagt derselbe: „Will man da„gegen einen jeden Körper als einbasisch betrachten, wel„cher 1 Atom durch Metalle oder Radikale vertretbaren „(d. h. typischen) Wasserstoffs enthält, so ist das Basicitäts„gesetz in der Hälfte der Fälle unrichtig.“ — Da wir nun wirklich einbasische Säuren solche nennen, welche ein durch einwerthige Metalle leicht ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, so ist Kekulé's sog. Basicitätsgesetz unrichtig, und ist deshalb die 10 Seiten füllende, lange und sehr breite Auslassung in seinem Lehrbuche unnütz.

Zwei gefälschte Doctordissertationen;

zur öffentlichen Kenntniss gebracht

von

Hermann Kolbe und **Ernst von Meyer.**

Es circuliren gegenwärtig zwei gedruckte Schriften, die eine mit dem Titel:

„Ueber die Pyromekonsäure; Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doctorwürde an der Universität Leipzig von **Adolf Otto Lütkemeyer;** Leipzig, Druck von Leopold & Bär 1880."

Die andere mit dem Titel:

„Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren; Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doctorwürde auf der Universität Leipzig. Einer hohen Philosophischen Facultät vorgelegt von **Ad. Weinberg.** Goslar, gedruckt bei Ed. Brückner 1880." —

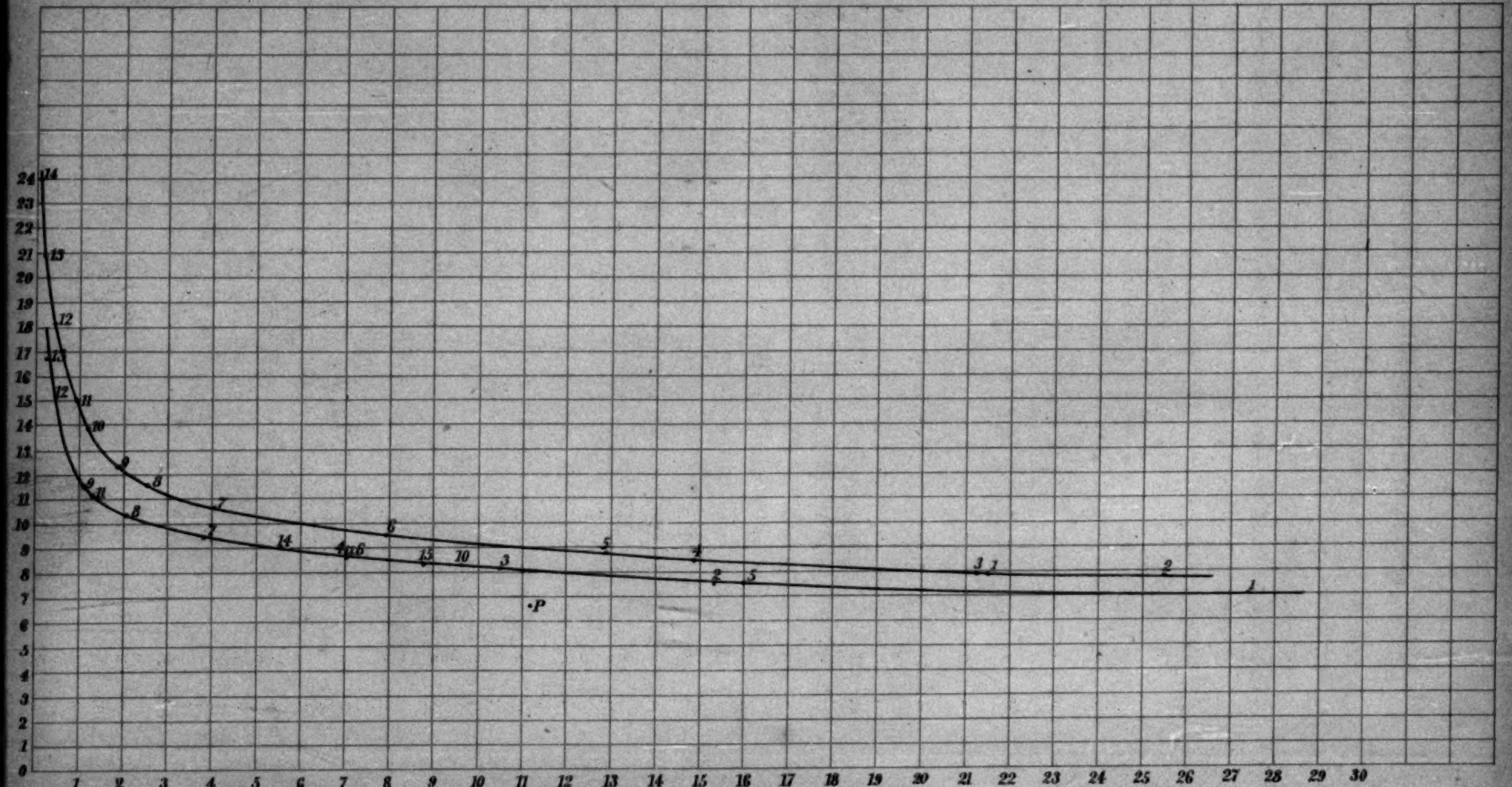
Am Schlusse jeder der beiden Schriften sprechen die angeblichen Autoren uns (H. Kolbe und E. von Meyer) ihren Dank aus für die ihnen von uns angeblich geleistete Unterstützung etc. — Besonders der letzte Umstand veranlasst uns zu folgender Erklärung:

„Jene Herren Lütkemeyer und Weinberg haben (letzterer als Pharmaceut) im Leipziger chemischen Universitäts-Laboratorium praktisch gearbeitet, aber sie sind von hiesiger Philosophischen Facultät **„nicht"** promovirt, noch haben sie überhaupt einen Versuch dazu gemacht."

„Die beiden, angeblich als Inaugural-Dissertationen eingereichten Schriften sind Plagiate, und zwar wörtliche Copien, erstere von der in diesem Journal 1879, Bd. 19, S. 117 bis 208 veröffentlichten Habilitationsschrift des Leipziger Privatdocenten Dr. Hermann Ost; letztere von der im Jahre 1880 ebenfalls in diesem Journal Bd. 21, S. 151—171 veröffentlichten Doctordissertation des Dr. Ludwig Saarbach."

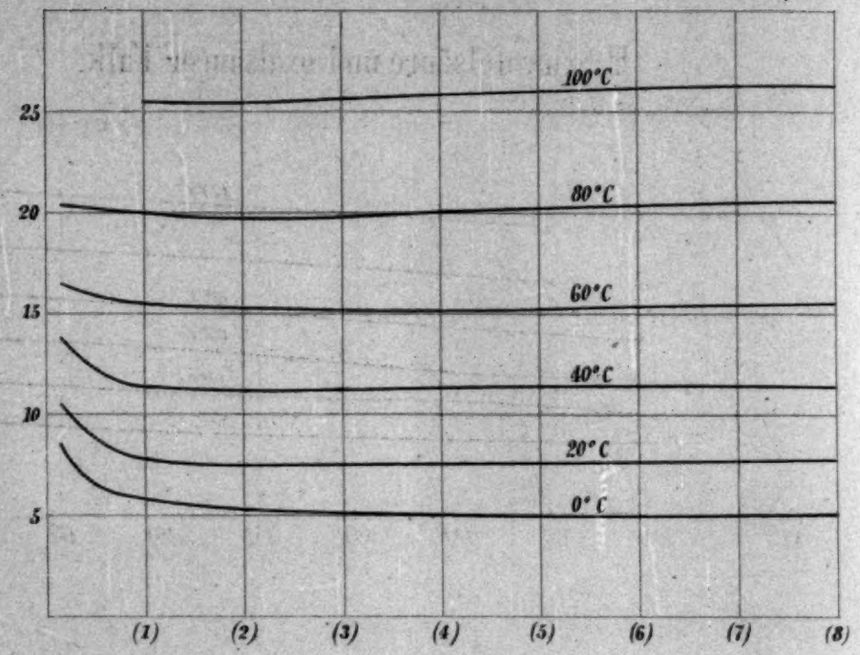
Leipzig, den 15. Mai 1881.

Journal f. prakt. Chemie N.F. Bd. 23.

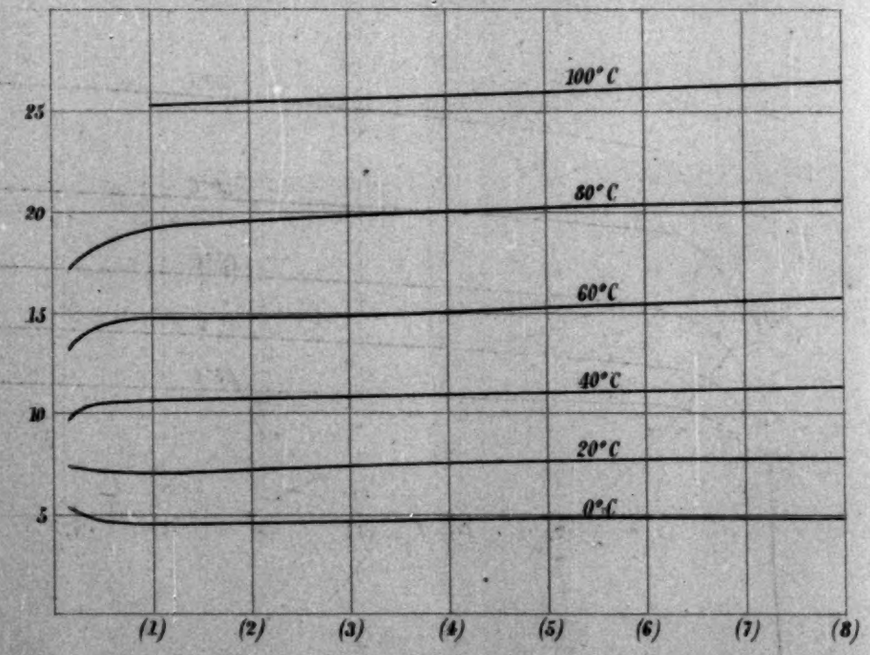


Die Abscisse = die Zahl der ccm Flüssigkeit, die 1 Mol. Schwefelsäure in Lösung enthalten (Endzustand)

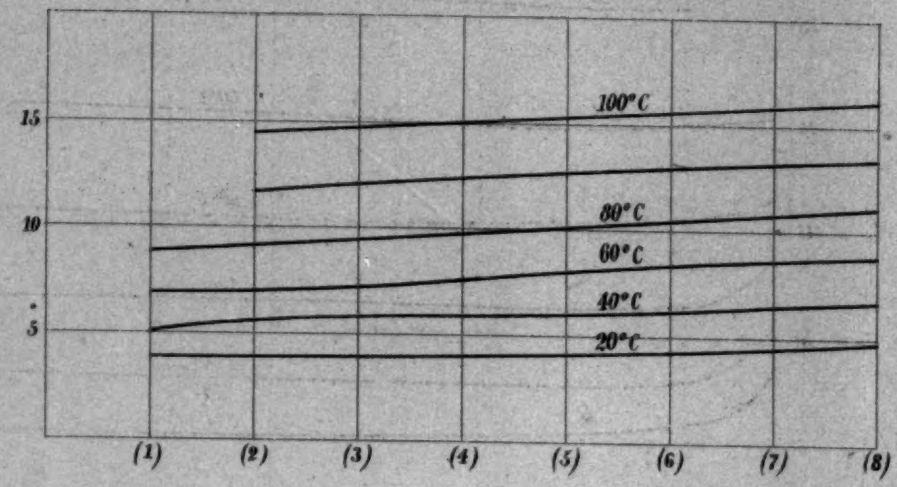
I. Salpetersäure und oxalsaurer Kalk.



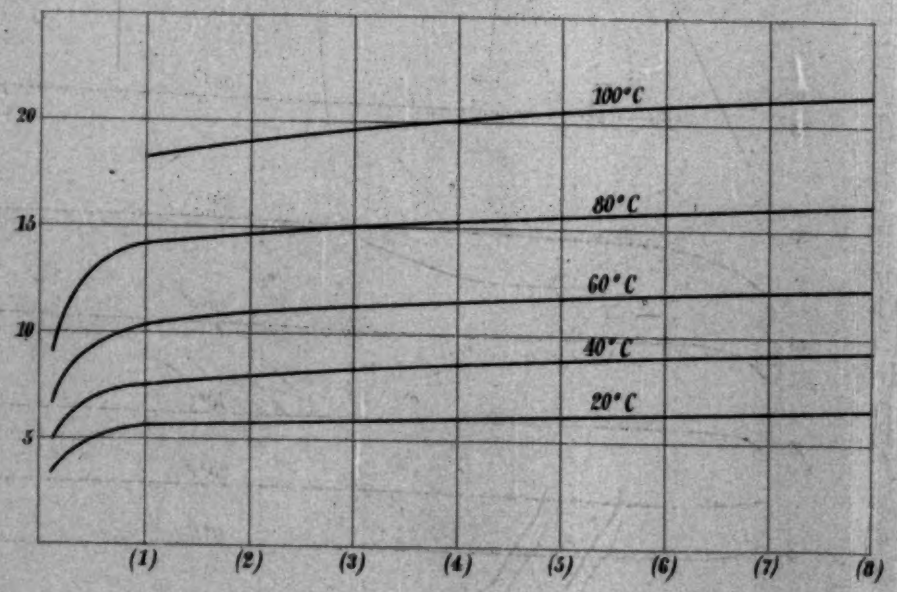
II. Chlorwasserstoffsäure und oxalsaurer Kalk.



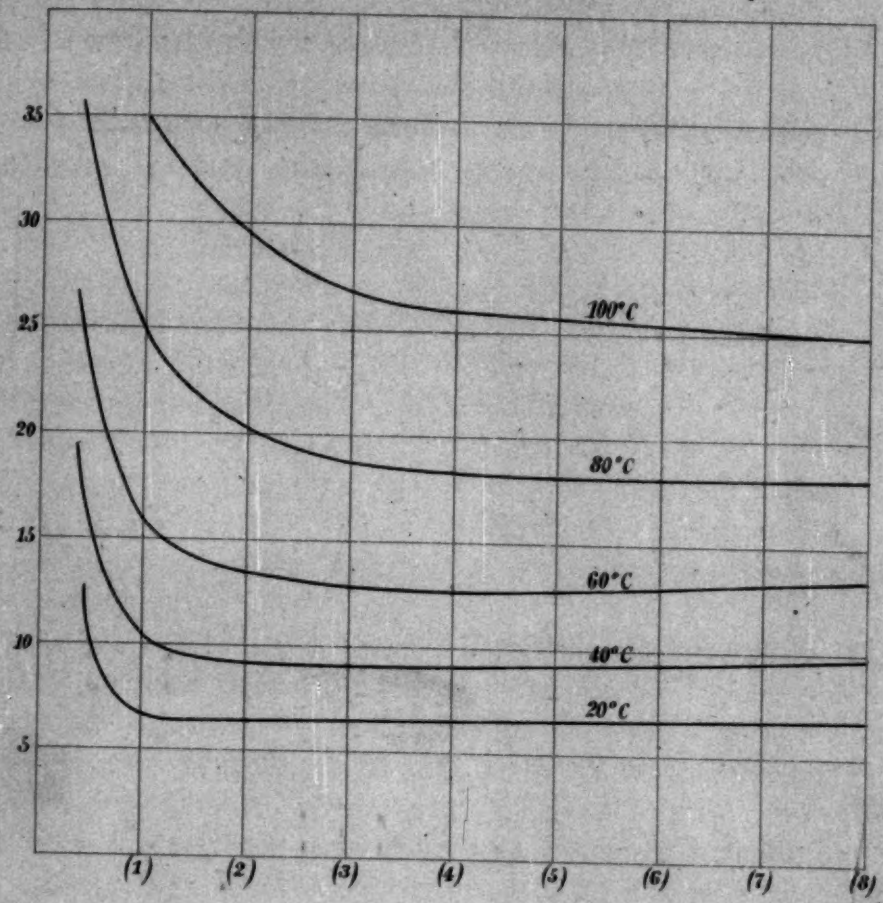
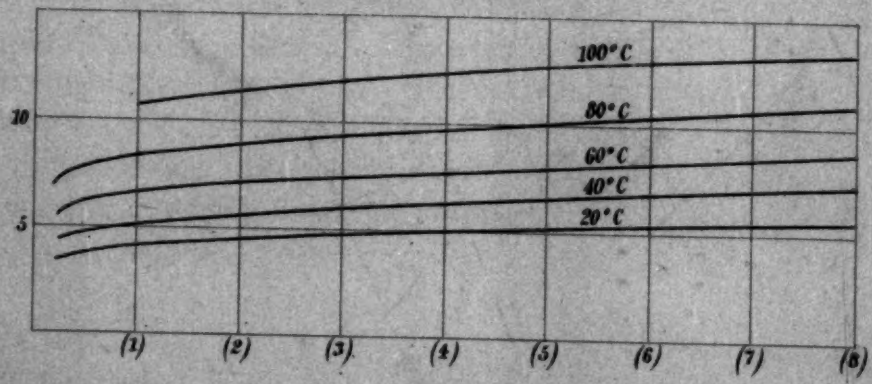
III. Schwefelsäure und oxalsaurer Kalk.



IV. Salpetersäure und oxalsaures Zink.



V. Chlorwasserstoffsäure und oxalsaures Zink.



VI. Schwefelsäure und oxalsaures Zink.